

Schriftenreihe

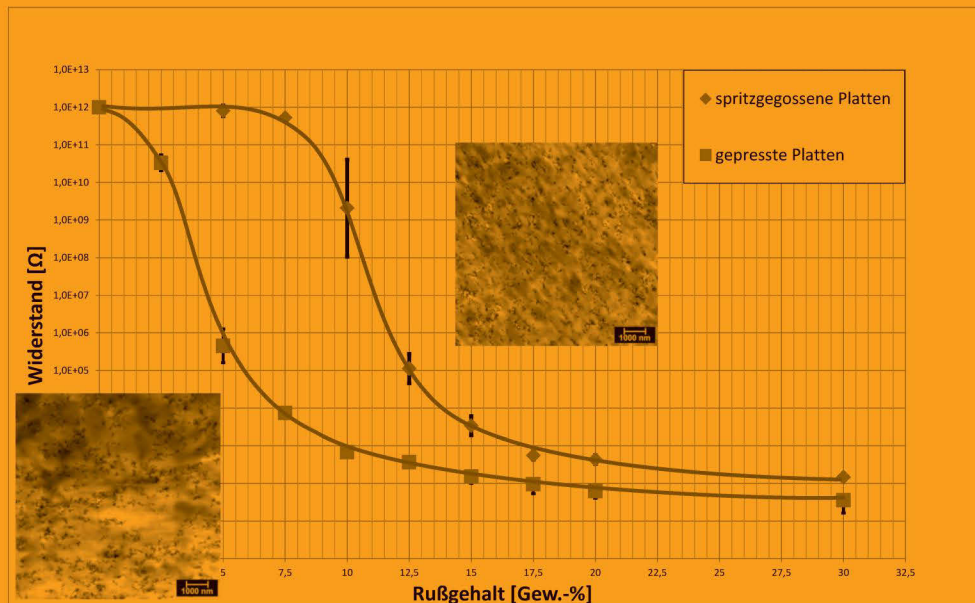
KUNSTSTOFF-FORSCHUNG

78

Herausgegeben von Manfred H. Wagner

Einfluss der Verfahrenstechnik eines Planetwalzenextruders auf die elektrische Leitfähigkeit rußgefüllter Polyolefine

Thomas Taufertshöfer



Thomas Taufertshöfer

**Einfluss der Verfahrenstechnik eines
Planetwalzenextruders auf die
elektrische Leitfähigkeit
rußgefüllter Polyolefine**

Prof. Manfred H. Wagner, geboren 1948 in Stuttgart, studierte Physik und Physikalische Chemie an der Universität Stuttgart und der Oregon State University, Corvallis/USA. Nach der Promotion zum Dr.-Ing. (1976) an der Universität Stuttgart auf dem Gebiet der rheologisch-thermodynamischen Modellbildung in der Kunststoffverarbeitung war er bis 1979 wissenschaftlicher Assistent am Institut für Polymere der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich. Danach folgte eine neunjährige Industrietätigkeit bei der damaligen Hoechst-Tochter SIGRI GmbH (heute SGL Carbon AG) in der Elektrographitentwicklung mit vielfältigen internationalen Aufgaben. Daneben war er Lehrbeauftragter der Universität Erlangen-Nürnberg für das Fachgebiet Rheologie der Polymerschmelzen und der Fachhochschule Offenburg für Kunststofftechnik und Grundlagen der Chemie.

1988 wurde er an die Universität Stuttgart auf die neugeschaffene Professur für Numerische Strömungsmechanik/Rheologie berufen. In Stuttgart beschäftigte sich Prof. Wagner mit der Entwicklung von numerischen Verfahren zur Simulation von Deformations- und Strömungsvorgängen in hochviskosen newtonschen und nicht-newtonschen Flüssigkeiten und mit der Entwicklung rheologischer Stoffgesetze für makromolekulare Flüssigkeiten, wie sie in der Polymererzeugung und -verarbeitung, aber auch in der Bio- und Medizintechnik auftreten. 1998-99 war er Dekan der Fakultät Verfahrenstechnik und Technische Kybernetik der Universität Stuttgart. 1999 folgte er einem Ruf der TU Berlin und leitet seitdem das Fachgebiet Polymertechnik/Polymerphysik des Instituts für Werkstoffwissenschaften und -technologien.

Zahlreiche Publikationen auf so verschiedenen Fachgebieten wie Festkörperphysik, Numerische Strömungsmechanik, Rheologie polymerer Schmelzen, Kunststoffverarbeitung, Medizintechnik, Kunstkohle und Elektrographit belegen seine vielfältigen wissenschaftlichen Aktivitäten. Von 1991 bis 2003 war Prof. Wagner Vorsitzender der Deutschen Rheologischen Gesellschaft. Von 1996 bis 2005 war er Sekretär der Europäischen Rheologischen Gesellschaft, 2005 bis 2009 war er deren Präsident. Seit 2004 ist er Geschäftsführer des International Committee on Rheology. 1981 erhielt Prof. Wagner den Annual Award der British Society of Rheology, deren Ehrenmitglied er inzwischen ist, sowie 2002 den Swinburne Award des Institute of Materials, London. Die East China University of Science and Technology, Shanghai, ernannte ihn 2002 zum "Guest Professor".

Thomas Taufertshöfer

**Einfluss der Verfahrenstechnik eines
Planetwalzenextruders auf die
elektrische Leitfähigkeit
rußgefüllter Polyolefine**

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de/> abrufbar.

Nachdruck von:

Abbildung 3 mit Genehmigung von Elsevier und John Wiley and Sons.

Abbildung 6 mit Genehmigung der Cabot Switzerland GmbH.

Abbildung 8, Abbildung 9 mit Genehmigung von Elsevier.

Abbildung 11 mit Genehmigung der Taylor and Francis Group LLC Books.

Abbildung 14, Abbildung 15 mit Genehmigung der Elsevier.

Abbildung 16 mit Genehmigung der John Wiley and Sons.

Abbildung 17 mit Genehmigung der John Wiley and Sons.

Abbildung 22, Abbildung 23, Abbildung 24, Abbildung 25 wiedergegeben mit Erlaubnis des

DIN Deutsches Institut für Normung e. V. Maßgebend für das Anwenden der DIN-Norm ist deren Fassung mit dem neuesten Ausgabedatum, die bei der Beuth Verlag GmbH, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin, erhältlich ist.

Übersetzungen von Bildunterschriften sind nicht offiziell.

Universitätsverlag der TU Berlin 2014

<http://www.univerlag.tu-berlin.de>

Fasanenstr. 88 (im VOLKSWAGEN-Haus), 10623 Berlin

Tel.: +49 (0)30 314 76131 / Fax: -76133

E-Mail: publikationen@ub.tu-berlin.de

Zugl.: Berlin, Technische Universität, Diss., 2014

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Manfred H. Wagner

2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Roger Weinlein

Die Arbeit wurde am 10. Dezember 2013 an der Fakultät III unter Vorsitz von Prof. Dr. rer. nat. Walter Reimers erfolgreich verteidigt.

Das Manuskript ist urheberrechtlich geschützt.

Druck: Docupoint GmbH

Satz/Layout: Thomas Taufertshöfer

Zugleich online veröffentlicht auf dem Digitalen Repositorium

der Technischen Universität Berlin:

URL <http://opus4.kobv.de/opus4-tuberlin/frontdoor/index/index/docId/4970>

URN [urn:nbn:de:kobv:83-opus4-49700](http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:83-opus4-49700)

[<http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:83-opus4-49700>]

ISBN 978-3-7983-2689-7 (Druckversion)

ISBN 978-3-7983-2690-3 (Onlineversion)

ISSN 0174-4003 (Druckversion)

ISSN 2197-814X (Onlineversion)

Vorwort des Herausgebers

Das Einmischen von Farb- und Füllstoffpartikeln in Kunststoffe erlaubt durch die gezielte Kombination spezifischer Füllstoffeigenschaften mit den Eigenschaften der Polymermatrix die rationelle Herstellung vielgestaltiger, integrierter Bauteile mit z.B. verbesserten optischen und mechanischen Eigenschaften oder vollständig neuer Eigenschaften wie Ferromagnetismus oder elektrischer Leitfähigkeit. Kunststoffe sind, wenn man von Spezialitäten wie sogenannten „Leiterpolymeren“ absieht, elektrische Isolatoren. Elektrische Leitfähigkeit, die z.B. aus Gründen der elektrostatischen Abschirmung gewünscht sein kann, lässt sich durch Zusatz von elektrisch leitenden Füllstoffen herstellen. Technisch bedeutsam sind dabei speziell hergestellte Leitruße. Leitfähigkeit tritt allerdings nur oberhalb einer Perkolationsschwelle ein, wenn sich in der Polymermatrix durch den Zusatz einer ausreichenden Menge an leitfähigem Füllstoff den Strom leitende Pfade ausbilden. Die Perkolation hängt zum einen von den Eigenschaften des Rußes ab, aber auch von der zur Herstellung der Mischung eingesetzten Verfahrenstechnik. Üblicherweise werden für Compoundieraufgaben dieser Art Doppelschneckenextruder eingesetzt. Allerdings zeigt es sich, dass durch zu hohe Scherkräfte die Aggregatstruktur des Rußes zerstört wird, was zu einer Abnahme der Leitfähigkeit führt. Die Perkolationsschwelle wird dann erst bei höheren Rußgehalten erreicht.

Herrn Dr. Thomas Taufertshöfer hat es sich zur Aufgabe gemacht, das Potenzial des Planetwalzenextruders für die Herstellung von rußgefüllten Polyolefincompounds zu untersuchen. Durch Variation der Verfahrenstechnik lassen sich bei diesem Extrudertyp der Energieeintrag und damit die Dispergierung von Füllstoffen gezielt einstellen. Herr Dr. Taufertshöfer hat das Potenzial des Planetwalzenextruders als Compoundiermaschine für rußgefüllte Polyolefine eingehend untersucht und damit den Einsatzbereich von Planetwalzenextrudern für schwierige Dispergieraufgaben wesentlich erweitert. Daneben hat er wichtige Erkenntnisse über die Perkolation von Rußaggregaten in thermoplastischen Schmelzen gewonnen.

Berlin, im Dezember 2013

Manfred H. Wagner

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der Gesellschaft zur Förderung des technischen Nachwuchses (GFTN) Darmstadt e.V.

Durchgeführt wurde die Arbeit im Rahmen des von der AiF Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e. V. geförderten Projektes „Leitfähige Masterbatche“ in Zusammenarbeit mit der ENTEX Rust & Mitschke GmbH und Granula Polymer GmbH. Die Versuche fanden am Institut für Kunststofftechnik (IKD), Fachbereich Maschinenbau und Kunststofftechnik der Hochschule Darmstadt in der Zeit von August 2010 bis September 2012 statt.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. M. H. Wagner, dem Fachbereichsleiter der Polymertechnik/Polymerphysik an der Technischen Universität Berlin, für die Möglichkeit der Bearbeitung dieses spannenden Themas und der Betreuung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr.-Ing. R. Weinlein vom Fachbereich Maschinenbau und Kunststofftechnik an der Hochschule Darmstadt für das in mich gesetzte Vertrauen, die Anregungen bei dieser Arbeit als Projektverantwortlicher und die konstruktiven Diskussionen.

Für die Zusammenarbeit bei diesem Forschungsprojekt und für die Bereitstellung der Maschinen und Materialien möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. T. Schröder der GFTN e. V., Herrn Dipl.-Ing. H. Rust, Herrn M.Eng. M. Gerdon der ENTEX Rust & Mitschke GmbH, Herrn Dr. H. Christ der Granula Polymer GmbH, Herrn Dipl.-Ing. Kneer der Brabender Technologie KG und Herrn Dipl.-Ing. Wilke der Schenck Process GmbH danken.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. W. Reimers, dem Fachbereichsleiter der metallischen Werkstoffe an der Technischen Universität Berlin danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Ein weiterer Dank geht an Herrn Dipl.-Ing. Georg-Bernhard Köhler für die fachliche und freundschaftliche Unterstützung und kollegiale Atmosphäre, Herrn Dr. Frank Malz für die Transmikroskopischen Aufnahmen, Herrn Dr.-Ing. Lutz Rautenberg für die Unterstützung am Polarisationsmikroskop, Herrn Dr. Lüdke für die Analyse der TEM-Aufnahmen und an das Team der Werkstatt des Fachbereichs Maschinenbau und Kunststofftechnik.

In diesem Zusammenhang möchte ich auch die vielen Studierenden erwähnen, die als studentische Hilfskräfte, oder in Form von Abschlussarbeiten einen wesentlichen Anteil zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Besonders gilt dies für Benjamin Groos, Nico Baldassi, Sarah Schäfer, Alexander Weymann und Daniel Euler.

Schließlich möchte ich mich noch von Herzen bei meinen Eltern bedanken, die mir während meiner gesamten Ausbildung immer beigestanden haben.

Kurzfassung

Um Kunststoffe gezielt elektrisch leitfähig auszurüsten, werden beim Compoundieren Füllstoffe in die Polymermatrix gemischt. Nimmt man die schwarze Farbe in Kauf, dann ist Ruß das Mittel der Wahl, weil es am besten zu verarbeiten und am wirtschaftlichsten ist. Der Mischvorgang stellt die größte Herausforderung an den Compoundeur dar. Für ein gutes Compound soll der Ruß unter Beibehaltung seiner – scherempfindlichen – Struktur homogen in der Polymermatrix verteilt werden. Wenn es gelingt, die Struktur des Rußes zu erhalten, kann ein durchgehendes, elektrisch leitfähiges Netzwerk des Rußes mit geringerem Füllstoffanteil erreicht werden.

Diese Arbeit untersucht den Einfluss der Verfahrenstechnik eines Planetwalzenextruders (PWE) auf die elektrische Leitfähigkeit von rußgefüllten Polyolefinen. Dazu werden Compounds auf Basis teilkristalliner Kunststoffe unter verschiedenen Verarbeitungsbedingungen und mit unterschiedlichen Rußgehalten hergestellt. Ermittelt wird die elektrische Leitfähigkeit an spritzgegossenen und gepressten Probekörpern. Außer den elektrischen werden morphologische und mechanische Eigenschaften untersucht.

Beim Verfahren des Spritzgießens führt die Dosierung direkt in die Schmelze zur höchsten elektrischen Leitfähigkeit, beim Verfahren des Plattenpressens zur geringsten.

Eine weitere Erkenntnis dieser Arbeit ist, dass die elektrische Leitfähigkeit weniger von der Verfahrenstechnik des Planetwalzenextruders beeinflusst wird als von der Rußsorte, dem Rußgehalt und dem Verarbeitungsverfahren.

Bei der Betrachtung der mechanischen Eigenschaften der Probekörper wird erwartungsgemäß festgestellt, dass die Kerbschlagzähigkeit und die Dehnungswerte mit zunehmendem Rußgehalt abnehmen, die für die Festigkeit relevanten Kennwerte wie Zugmodul und Bruchspannung jedoch verbessert werden.

Abstract

To convert electrically isolating polymers into conductive materials, conductive fillers are mixed into the polymer matrix by melt compounding. Carbon black is the filler of choice due to easy handling and low costs, provided that the resulting black colour of the compound is acceptable.

The biggest challenge for the compounding process is setting the optimal conditions. In order to obtain a conductive compound, the carbon black must be distributed homogeneously in the polymer matrix without losing its shear-sensitive structure during this process, so that a continuous, electrically conductive network of carbon black is achieved at a low percolation threshold.

This work examines the influence of the process technology of planetary roller extruders (PWE) on the electrical conductivity of carbon black-filled polyolefins. Compounds are manufactured on the basis of polyethylene and polypropylene under different process conditions and with different contents of carbon black. The electrical conductivity of both injection molded and pressed specimens is measured. In addition to the electrical properties, the morphological and mechanical properties are also investigated.

In the case of injection molded samples, feeding the carbon black directly into the melt zone of the PWE leads to the highest electrical conductivity, while for samples produced by pressing the lowest electrical conductivity is obtained.

Another finding of this work is that the electrical conductivity of carbon black-filled polyolefins is less affected by the process technology of the planetary roller extruder than by the type of carbon black, the carbon black content, and the processing method.

When considering the mechanical properties of the specimen it is found that as expected, impact strength and elongation at break decrease with increasing carbon black content, while tensile modulus and fracture stress are improved.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort und Danksagung	i
Kurzfassung	iii
Abstract	iv
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	2
1.2 Ziel	3
1.3 Vorgehensweise	4
2 Stand der Technik.....	7
2.1 Elektrisch leitfähige Kunststoffe	7
2.1.1 Leitfähige Füllstoffe für Kunststoffe	8
2.1.2 Metallische Füllstoffe	8
2.1.3 Carbon Nanotubes	8
2.2 Leitruß	10
2.2.1 Begriffsabgrenzung – Definition Industrieruß	10
2.2.2 Herstellungsverfahren.....	11
2.2.3 Struktur des Rußes.....	12
2.2.4 Beschreibung der Perkolation.....	15
2.2.5 Agglomeration von Ruß	17
2.2.6 Einfluss der Polymermatrix	21
2.2.7 Mischen von Ruß.....	24
2.2.8 Einflüsse der Verarbeitung auf die Struktur des Rußes.....	28
2.2.9 Untersuchungen zu Ensaco-Rußen	30
2.3 Compoundieren und Extrudieren	32
2.4 Planetwalzenextruder	35
2.4.1 Aufbau des Planetwalzenextruders	36
2.4.2 Mischvorgang im Planetwalzenextruder	39
2.4.3 Untersuchungen am Planetwalzenextruder	40
2.5 Verfahren zum Messen der elektrischen Leitfähigkeit.....	43
3 Versuchsdurchführung.....	45
3.1 Aufbau der Versuchsanlage zum Compoundieren	45
3.1.1 Planetwalzenextruder	45
3.1.2 Dosierung	47

3.1.3	Temperierung	47
3.1.4	Nachfolgeeinrichtung	48
3.1.5	Prozessüberwachung	48
3.1.6	Aufbau der Dosierung	48
3.1.7	Sidefeederaufbau	50
3.2	Verwendete Materialien	51
3.2.1	Polymere	51
3.2.2	Ruße	52
3.3	Herstellung der Probekörper	53
3.3.1	Spritzgießen	53
3.3.2	Plattenpressen	55
3.4	Beschreibung des Messverfahrens zur Bestimmung der Leitfähigkeit	56
3.5	Statistische Auswertemethode	58
3.6	Kontrolle des Gehaltes an Ruß	60
3.7	DSC-Messung	61
3.8	Mechanische Eigenschaften	61
3.8.1	Kerbschlagzähigkeit	61
3.8.2	Zugprüfung	61
3.9	Mikroskopieverfahren	62
4	Ergebnisse und Diskussion	63
4.1	Einmoduliger Aufbau – Grundlagenuntersuchung	63
4.1.1	Einfluss des spezifischen mechanischen Energieeintrages auf die elektrische Leitfähigkeit	63
4.1.2	Einfluss der Spindellanzahl, -geometrie und Verarbeitungstemperatur auf die elektrische Leitfähigkeit	71
4.2	Einmoduliger Aufbau	79
4.2.1	Perkolationskurven beim einmoduligen Aufbau	79
4.2.2	Ergebnisse der Lichtmikroskopie	81
4.2.3	Ergebnisse der TEM-Aufnahmen	83
4.2.4	Bildanalyse der TEM-Aufnahmen	85
4.3	Zweimoduliger Aufbau	87
4.3.1	Perkolationskurven beim zweimoduligen Aufbau	88
4.3.2	Perkolationskurven beim Aufbau mit Sidefeeder	90
4.3.3	Lichtmikroskopische Aufnahmen beim Aufbau mit Sidefeeder	93
4.3.4	Ergebnisse der TEM-Aufnahmen beim Aufbau mit Sidefeeder	94
4.3.5	Perkolationskurven der Rußsorte Ensaco 350G	95
4.3.6	Ergebnisse der TEM-Aufnahmen Ensaco 350G	97

4.4 Dreimoduliger Aufbau	97
4.4.1 Perkulationskurven beim dreimoduligen Aufbau	98
4.4.2 Lichtmikroskopische Aufnahme.....	100
4.5 Mechanische Prüfung.....	101
4.5.1 Kerbschlagzähigkeit	101
4.5.2 Zugprüfung.....	102
5 Schlussfolgerung und ergänzende Untersuchungen	107
5.1 Erkenntnisse zu den Herstellungsverfahren	107
5.1.1 Gepresste Platten	108
5.1.2 Spritzgegossene Platten	109
5.1.3 Zum Einfluss der Verfahrenstechnik des Planetwalzenextruder	110
5.2 Modell zum Mischen von Ruß und Polymer in einem Planetwalzenextruder.....	112
5.3 Ergänzende Untersuchungen	116
5.3.1 Auswirkung von Schmelzustand und Abkühlgeschwindigkeit in der Gegenüberstellung.....	116
5.3.2 TEM-Aufnahme Probe heißes Werkzeuges und langsamer Abkühlung	120
5.3.3 DSC-Messung	121
5.3.4 Ergebnisse Polarisationsmikroskopie	124
6 Zusammenfassung und Ausblick	129
Literaturverzeichnis	131
Anhang	140
Abbildungsverzeichnis.....	142

1 Einleitung

Kunststoffe sind elektrisch gesehen Isolatoren. Diese an sich gewünschte Eigenschaft wird in vielen technischen Bereichen genutzt. Ein elektrisch leitendes Kabel wäre ohne eine isolierende Kunststoffummantelung nicht denkbar, Folien-Kondensatoren werden mit isolierenden Kunststofffolien aufgebaut, der Griff einer Isolierzange besteht aus einem thermoplastischen Elastomer.

In explosionsgeschützten Bereichen hingegen kann eine nicht abfließende Spannung zu Funkenbildung führen, elektronische Bauteile können beschädigt werden. KFZ-Kraftstofftanks unterliegen strengen Anforderungen bezüglich ihrer elektrischen Leitfähigkeit. Auch das Galvanisierverfahren benötigt ein leitfähiges Substrat. Um das Manko der elektrischen Isolation auszugleichen, werden Kunststoffe mit elektrisch leitfähigen Füllstoffen ausgestattet. Der dafür am meisten verwendete Füllstoff ist Leitruß.

Leitruß verleiht dem an sich isolierenden Kunststoff elektrische Leitfähigkeit.

Zwischen den beiden Ausgangsmaterialien Leitruß und Kunststoff und einem fertigen Endprodukt liegt eine lange Prozesskette. Ruß und Kunststoff müssen gemischt und das Compound danach weiterverarbeitet werden.

Dazu gilt es viele Fragen zu klären, zum Beispiel: Welche Rußsorte wird mit welchem Kunststoff gemischt? Welches Mischverfahren wird gewählt? Welches Urformverfahren wird genutzt? Was sind die geforderten Zielgrößen im Endprodukt?

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem ersten Schritt, dem Mischen der Ausgangsstoffe Ruß und Kunststoff. Dazu wird ein Planetwalzenextruder als Compoundier- bzw. Mischmaschine für Ruß und Polyolefine verwendet und in Bezug auf sein verfahrenstechnisches Potenzial untersucht.

Am Institut für Kunststofftechnik Darmstadt besteht die Möglichkeit, den dort vorhandenen Planetwalzenextruder der Firma Entex Rust & Mitschke GmbH auf seine Eignung als Compoundieranlage für elektrisch leitfähige Polyolefine zu untersuchen.

1.1 Motivation

Die heute eingesetzten Verfahren zur Herstellung von Rußcompounds bedienen sich Doppelschneckenextrudern [1] oder Ko-Knetern [2]. Damit werden Füllgrade an Ruß von maximal 30 Gew.-% erreicht¹ [3]. Die in der Praxis meist eingesetzten Doppelschneckenextruder stoßen bei der erforderlichen Thermodynamik an ihre Grenzen, weil die Schnecke die Polymere degradiert und die schersensiblen Rußagglomerate schädigt. Dies verringert die Leitfähigkeit.

Die bisherigen Forschungen zur Leitfähigkeit von mit Ruß ausgestatteten Kunststoffen konzentrieren sich auf die Interaktion mit unterschiedlichen Polymersystemen [3], die Leitfähigkeitsmechanismen, die Rußorten, die Oberflächenchemie des Rußes sowie auf die Untersuchung von mehrphasigen Kunststoffblends.

Feller et al. untersuchen zum Beispiel in [4, 5] rußgefüllte mehrphasige Polymerblends, bei denen der Ruß nur in ein Polymer von zwei an sich nicht mischbaren Polymeren eingebracht wird. Dies führt zu einer deutlichen Reduzierung des absoluten Rußgehaltes [6].

Einflüsse auf die anschließende Verarbeitung, insbesondere das Spritzgießen von rußgefüllten Bauteilen, bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit bei spritzgegossenen Probekörpern sind Gegenstand beispielsweise der Dissertationen von Knothe [7] oder Prokop [8].

Mit der Aufgabe, Kunststoff mit einem möglichst hohen Anteil leitfähiger Füllstoffe auszustatten, um Bipolarplatten aus Kunststoff herzustellen, befassen sich die Arbeiten von Kaiser [9] und Kreuz [10]. Sie bereiten unterschiedliche Hochleistungsthermoplaste auf einem dichtkämmernden Zweiwellenextruder als binäres System aus Ruß und Graphit auf, um Synergieeffekte² dieser leitfähigen Füllstoffe zu erzielen.

Der Einfluss des Compoundierprozesses auf die anschließende Weiterverarbeitung ist bislang nur unzureichend erforscht. Es gibt zwar die Dissertation von Jimenez [11], der den Einfluss des Mischprozesses auf die Füllstoffe Kohlenstofffasern und die in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen Nanotubes analysiert, und die einflussnehmenden Parameter beim Compoundierprozess untersuchen auch Feller und Petitjean [5] an einem

¹ Gilt nicht für Farbruß

² Der Ruß wirkt als „Brücke“ zwischen den größeren Graphitpartikeln und verbessert somit die Bildung leitfähiger Pfade

Einschneckenextruder. Diese Untersuchungen beziehen sich aber ausschließlich auf die Leitfähigkeit von extrudierten Strängen. Untersuchungen des Einmischens von Ruß in eine Polymermatrix mit einem Planetwalzenextruders fehlen oder sind nicht veröffentlicht.

Während sich also die meisten Untersuchungen mit der Rußsorte oder dem Basispolymer beschäftigen, rückt diese Arbeit vor allem den Aufbereitungsprozess mittels Planetwalzenextruder in den Fokus.

Der Planetwalzenextruder ist aufgrund seines Arbeitsprinzips – das ständige Auswalzen der Polymerschmelze und damit verbunden die schonende Einarbeitung der scherempfindlichen Rußpartikel – für die Herstellung von rußgefüllten Compounds geeignet.

1.2 Ziel

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung und Optimierung der Verfahrenstechnik eines Planetwalzenextruders bezüglich seiner Eignung, rußgefüllte Compounds aus Polyolefinen herzustellen.

Dabei ist angestrebt, dass der Ruß unter Beibehaltung seiner Struktur in das Polymer eingemischt wird. Bleibt die Struktur des Rußes erhalten, kann der notwendige Anteil zum Erreichen einer bestimmten Leitfähigkeit im Endprodukt reduziert werden. Ein höherer Anteil an Ruß verschlechtert die rheologischen und mechanischen Eigenschaften des Kunststoffs.

Um den Zusammenhang zwischen der Verfahrenstechnik des Planetwalzenextruders und der elektrischen Leitfähigkeit im Endprodukt zu klären, werden unterschiedliche Aufbauten und Spindelkonfigurationen des Planetwalzenextruders untersucht. Die mit Ruß gefüllten Compounds werden dann zu spritzgegossenen und gepressten Platten weiterverarbeitet.

Somit soll geklärt werden, ob sich die Einflüsse des Planetwalzenextruders auf beide Verarbeitungsverfahren übertragen lassen, oder ob das Spritzgießen bei einer anderen Konfiguration des Planetwalzenextruders zu einer besseren elektrischen Leitfähigkeit führt als das Plattenpressen. Der Schwerpunkt der Optimierung soll dabei bei der Verarbeitung mit der Spritzgießmaschine liegen.

Um auch die Auswirkung des Gehaltes an Ruß auf die mechanischen Eigenschaften zu ermitteln, werden Zugprüfkörper und Probekörper für

die Kerbschlagzähigkeitsprüfung mit unterschiedlichen Gehalten an Ruß hergestellt.

1.3 Vorgehensweise

Zunächst müssen die maschinen- und verfahrenstechnischen Möglichkeiten für das Einmischen des Rußes in die Polymermatrix analysiert werden.

Der zur Verfügung stehende Planetwalzenextruder wird zwar nach Herstellerangabe [12] als Laborextruder geführt, jedoch sollen Durchsatzmengen von 100 kg/h gefahren werden können.

Dazu muss zunächst eine Verfahrenstechnik konzipiert werden, um den hochvolumigen Ruß zusammen mit dem Kunststoff überhaupt compoundieren zu können.

Nach der Entwicklung der Verfahrenstechnik zur Herstellung von höchstgefülltem Compound wird geklärt, welche verfahrenstechnischen Untersuchungen am Planetwalzenextruder möglich sind, welche Reihenfolge sinnvoll ist und in welcher Form die einzelnen Verfahrensvarianten untersucht werden sollten.

Verfahrenstechnische Varianten

Die Verfahrenslänge des Planetwalzenextruders kann aufgrund seiner modularen Bauweise verändert werden. Es stehen drei Walzenmodule und ein Sidefeedermodul zur Verfügung. Die Gliederung der Versuchsergebnisse (Kapitel 4) orientiert sich an der Anzahl der Walzenmodule.

Eine weitere verfahrenstechnische Variante bieten die Planetspindeln, wovon es auf den jeweiligen Compoundierprozess angepasste Ausführungen gibt. Auch die Anzahl und die Länge der montierten Planetspindeln in einem Walzenmodul sind variabel.

Herstellung der Probekörper

Zur Herstellung der Probekörper werden zwei unterschiedliche Verfahren gewählt

- Herstellung von gepressten Probekörpern
- Herstellung von spritzgegossenen Probekörpern

Für die praktische Anwendung eines elektrisch leitfähigen Compounds ist das Verfahren des Spritzgießens das relevante. Daher die Zielvorgabe, den Planetwalzenextruder für dieses Verfahren zu optimieren.

Bei der Verarbeitung auf der Spritzgießmaschine wird das Compound erneut aufgeschmolzen, von der Spritzgießschnecke zur Düse befördert und anschließend unter hohem Druck in die Werkzeugkavität gespritzt. Dabei wird die schersensible Struktur des Rußes weiter abgebaut.

Das Verfahren des Plattenpressens wird gewählt, damit Auswirkungen des Spritzgießverfahrens auf die elektrische Leitfähigkeit der Probekörper ausgeschlossen werden können. Beim Plattenpressen wird das Compound nur aufgeschmolzen. Somit stehen zwei Herstellungsverfahren zur Verfügung (Abbildung 1).

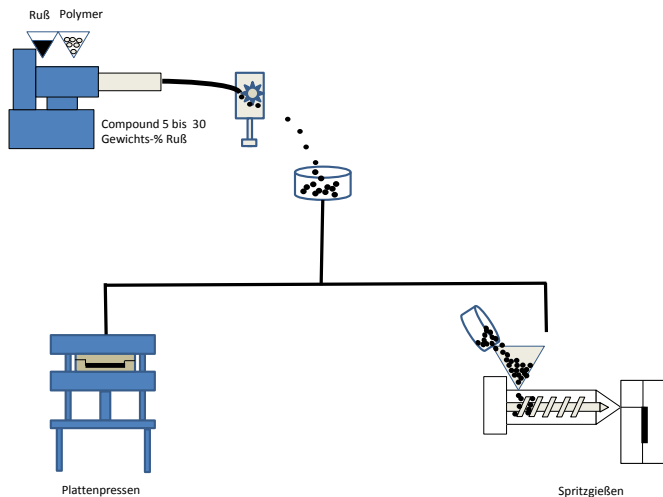


Abbildung 1: Schema für die Herstellungsverfahren der Probekörper

Reihenfolge der Versuche

Erster Versuch: Herstellung von gepressten Platten aus Compounds mit Rußgehalten von 10 und 30 Gew.-%. Der Planetwalzenextruder ist einmodulig aufgebaut und mit der Standardbestückung³ gerüstet. Mit die-

³ Planetenspindeln: zwei lange Standardspindeln von 399 mm Länge, zwei kurze Noppen-spindeln von 370 mm Länge

sen Compounds werden im Rahmen einer Masterforschungsprojektes [13] die einflussnehmenden Parameter für die Plattenpresse (Pressdruck, Prozesszeit und Werkzeugtemperatur) ermittelt und für das Verfahren des Plattenpressens festgelegt.

Zweiter Versuch: Untersuchung des Einflusses der Drehzahl bzw. des spezifischen mechanischen Energieeintrages; einmoduliger Aufbau und Standardbestückung (Abschnitt 4.1.1).

Dritter Versuch: einmoduliger Aufbau – Einfluss der Spindelanzahl, Spindelgeometrie und Verarbeitungstemperatur (Abschnitt 4.1.2).

Im weiteren Verlauf wird die Verfahrenslänge des Planetwalzenextruders variiert. Dazu wird der Planetwalzenextruder sowohl zwei- als auch dreimodulig aufgebaut und die Zugabeposition des Rußes (der Ruß wird durch die Seitenbeschickung zugegeben, also direkt in die Schmelze dosiert) sowie die Rußsorte verändert.

Abbildung 2 zeigt, in welcher Abfolge die Verfahrenstechnik des Planetwalzenextruders untersucht wird, und an welchen Konfigurationen zusätzlich mechanische Untersuchungen durchgeführt werden. Die detaillierte Beschreibung der einzelnen Versuche findet sich am Anfang von Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion.

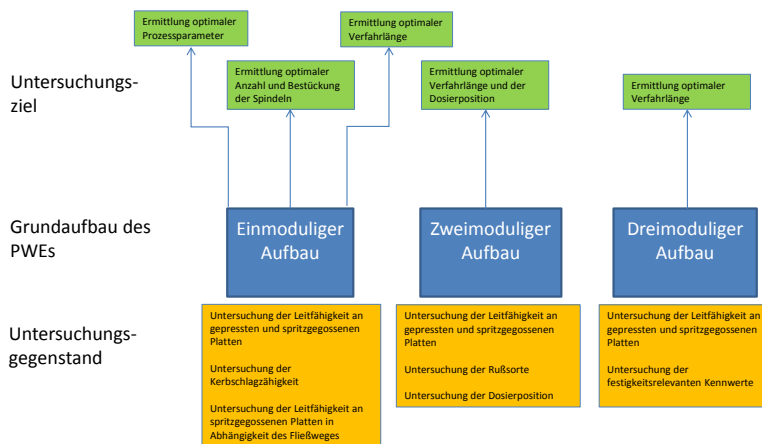


Abbildung 2: Schema und Ablauf der Untersuchungen am Planetwalzenextruder

2 Stand der Technik

Es soll vor allem ein Überblick zu den Möglichkeiten, Kunststoffe leitfähig auszurüsten gegeben werden. Ergänzend wird auf die Füllstoffe und Nachbehandlungsverfahren eingegangen, die für die leitfähige Ausrüstung von Kunststoffen genutzt werden. Der Schwerpunkt liegt auf dem Füllstoff Ruß. Speziell werden die Herstellungsverfahren beschrieben und die charakteristischen Eigenschaften von Rußen erläutert. Schließlich werden die Einflussfaktoren zur leitfähigen Ausrüstung von Kunststoffen mit Ruß und die Einflüsse beim Verarbeitungsverfahren erklärt.

2.1 Elektrisch leitfähige Kunststoffe

Es werden drei Arten elektrisch leitfähiger Kunststoffe unterschieden [14, 15]:

1. Intrinsisch leitfähige Polymere, zum Beispiel Polyacetylen, Polypyrrol, Polythiophen und Polyanilin. Aufgrund mehrerer Doppelbindungen kann Elementarladung transportiert werden.
2. Leitfähig beschichtete Polymere. Als Beschichtungsverfahren kommen PVD (Physical Vapor Deposition), Sputterverfahren und elektrochemische (galvanotechnische) Beschichtungsverfahren zum Einsatz. Auch das Aufbringen einer metallischen Folie ist möglich. Dabei wird jedoch nur die Oberfläche des Kunststoffs elektrisch leitfähig ausgerüstet.
3. Leitfähig gefüllte Polymere. Um Kunststoffe gezielt leitfähig auszurüsten, werden bei der Herstellung leitfähige Substanzen wie Leitfähigkeitsruß, Graphit, Edelstahlfasern oder Carbon Nanotubes (CNT) zugemischt.

2.1.1 Leitfähige Füllstoffe für Kunststoffe

In der Literatur [16, 17] findet man neben Leitfähigkeitsrußen auch Graphit, Metallflocken und -fasern, Kohlenstoff und metallisierte Glasfasern als Füllstoff.

2.1.2 Metallische Füllstoffe

Als Füllstoffe können Metalle in Form von Fasern, Plättchen oder Legierungen zum Einsatz kommen.

Metallfasern sollten möglichst dünn (unter 50 μm), aber lang (mehrere Millimeter) sein. Metallisierte Glas- oder Kohlenstofffasern können verwendet werden sowie Stahl, Nickel, Aluminium und Kupfer. In Hinblick auf die Verarbeitbarkeit und Verträglichkeit mit dem Kunststoff sowie die Recyclingfähigkeit haben sich Edelstahlfasern durchgesetzt.

Diese Edelstahlfasern werden dann als Bündel (Filamente) zusammengefasst und imprägniert. Im Pultrusionsverfahren (auch Strangziehverfahren genannt) werden sie zu Langfasergranulat verarbeitet. Dieses kann dann direkt auf der Spritzgießmaschine verarbeitet werden [15].

2.1.3 Carbon Nanotubes

Zur Vollständigkeit und Systematik sollen an dieser Stelle noch Carbon Nanotubes (CNT; deutsch: Kohlenstoffnanoröhrchen) als leitfähiges Füllstoffsystem erwähnt werden. CNTs sind vor allem aufgrund ihres Aspekt-Verhältnisses (dem Verhältnis von Länge zu Durchmesser) und ihrer sehr guten Leitfähigkeit ein Füllstoff, der für eine hohe Leitfähigkeit im Vergleich zu Ruß deutlich niedrige Konzentrationen⁴ erfordert. Sie werden seit dem Jahr 2000 als Füllstoff intensiv untersucht.

Im Gegensatz zu den kugelförmigen Rußpartikeln sind CNTs zylindrisch aufgebaut. Sie haben einen Durchmesser von 1 bis 100 nm und können einige Mikrometer lang werden [18]. Es wird zwischen einwandigen (single Wall) und mehrwandigen (multi Wall) CNTs unterschieden. Abbildung 3 zeigt schematisch die Größenverhältnisse von einwandigen und mehrwandigen CNTs. Für die Verwendung als elektrisch

⁴ bezogen auf den Gewichtsanteil im Kunststoff

leitfähige Füllstoffe werden einwandige CNTs verwendet. CNTs besitzen in etwa die gleiche Leitfähigkeit wie Metalle.

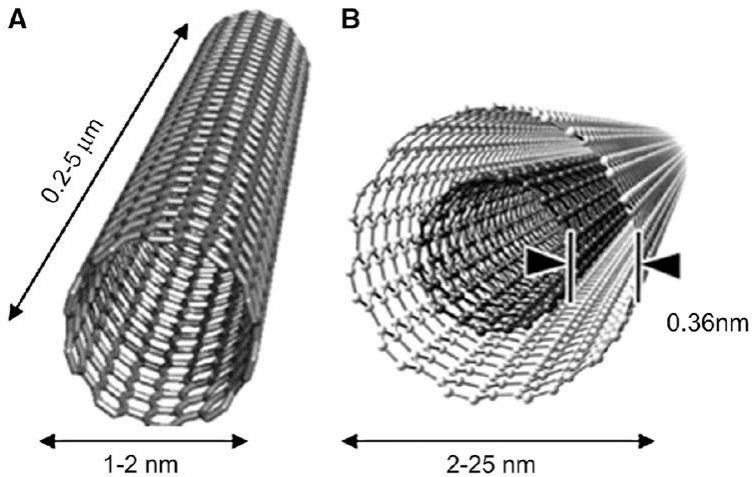


Abbildung 3: Einwandige CNTs (A) und mehrwandige CNTs (B) aus [19] in Anlehnung an [20, 21]

Es gibt drei Verfahren zur Herstellung von CNTs:

- Lichtbogensynthese,
- Laserverdampfung von Graphit und
- chemische Gasphasenabscheidung (CVD, Chemical Vapour Deposition)

Am bedeutendsten ist das CVD-Verfahren. Dabei wird ein kohlenstoffhaltiges Gas über einen metallischen Katalysator⁵ geleitet und die CNTs wachsen. Für die Einarbeitung in den Kunststoff werden die Oberflächen zusätzlich noch funktionalisiert [22, 23].

⁵ Eisen, Kobalt, Nickel oder andere

2.2 Leitruß

Leitruß ist die amorphe Form von Kohlenstoff, mit einer Struktur ähnlich der von Graphit. Beim unvollständigen Verbrennen von aromatischen Kohlenwasserstoffen werden die C-H-Bindungen getrennt. Anschließend verbinden sich der Kohlenstoff und die aromatischen Radikale zu hexagonalen Schichtstrukturen. Diese Schichten lagern sich zusammen zu den Primärpartikeln (siehe Abschnitt 2.2.3) [24, 25].

Außer zur Verbesserung der Leitfähigkeit wird Ruß auch zur Erzeugung von Dimensionsstabilität, als UV-Absorber, Farbaditiv und Antioxidationsmittel verwendet.

2.2.1 Begriffsabgrenzung – Definition Industrieruß

Im Gegensatz zum Englischen wird im Deutschen nicht immer explizit zwischen Industrieruß (englisch Carbon Black) und Ruß, der beim Verbrennungsprozess entsteht (englisch Soot), unterschieden. Somit hat sich auch im Deutschen der Begriff Carbon Black etabliert [26]. Industrieruß wird gezielt unter kontrollierten Bedingungen hergestellt, Soot ist ein unerwünschtes Nebenprodukt, das bei der Erzeugung von Energie oder bei der Abfallbeseitigung anfällt. Industrieruß besteht zu 97 % aus feinteiligem Kohlenstoff; Soot hat deutlich weniger (<60 %) Kohlenstoff, enthält aber vor allem Asche und extrahierbare organische Bestandteile [27].

Industrieruß zählt zu den 50 weltweit am meisten produzierten Chemikalien (8,1 Mio t/a [28]).⁶ Über 90 Prozent davon werden in der Gummiindustrie verarbeitet. Bereits vor über 3500 Jahren wurden in China „Lamp Blacks“ (Flammruß-Verfahren) angewendet, die mit den heutigen Verfahren, Industrieruße herzustellen, prinzipiell vergleichbar sind. Seit Mitte der 1970er Jahre wird der Großteil der jährlichen Carbon-Black-Produktion durch den Furnace-Prozess erzeugt.

⁶ Stand: Juni 2004

2.2.2 Herstellungsverfahren

Folgende Herstellungsverfahren sind in der Industrie verbreitet:

- Furnace-Prozess,
- Gasruß-Verfahren,
- Flammruß-Verfahren,
- Acetylen-Ruß-Verfahren.

Weltweit werden über 98 % aller Ruße nach dem Furnace-Prozess hergestellt. Dabei wird in einem geschlossenen Reaktor ein Gemisch aus flüssigem oder gasförmigem Kohlenwasserstoff, Trägergas und Luft unvollständig verbrannt.⁷ Nach der Rußbildung wird durch Wassereindüsung das Gemisch abgekühlt, um Nachreaktionen zu verhindern. In einem Wärmetauscher wird im Anschluss das Ruß-Gas-Gemisch weiter abgekühlt und die erzeugte Wärme zur Rußtrocknung genutzt. Abbildung 4 zeigt den schematischen Aufbau eines Furnaceruß-Reaktors.

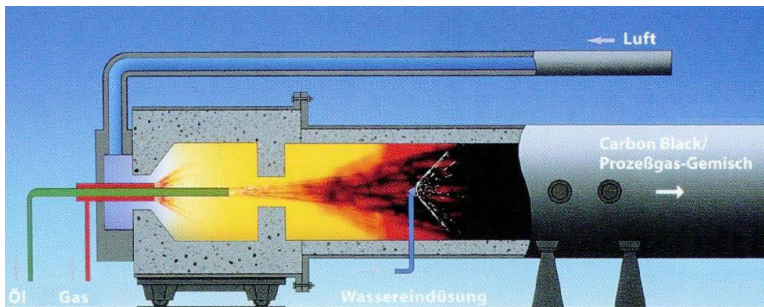


Abbildung 4: Schema eines Furnaceruß-Reaktors [29]

Für die Herstellung von Leitfähigkeitsrußen ist das Acetylen-Ruß-Verfahren von technischer Bedeutung. Acetylen-Ruße sind Hochleistungsruße hoher Reinheit, die einen deutlich geringeren Füllstoffanteil für die Leitfähigkeit des Kunststoffes benötigen. Acetylen zersetzt sich

⁷ Verbrannt werden Kohlenwasserstoffe

in einer exothermen Reaktion bei hoher Temperatur in Kohlen- und in Wasserstoff. Die Teilchengröße entspricht zwar dem der Furnaceruße, jedoch weicht die Gestalt deutlich von der sonst typischen Kugelform ab.

Das Flammruß-Verfahren ähnelt dem Furnaceruß-Verfahren und bringt grobteilige, schwere Ruße (60 bis über 200 nm) hervor, die hauptsächlich in der Pigment- und Gummiindustrie Verwendung finden.

Beim Gasruß-Verfahren wird ein wasserstoffhaltiges Gas über ein erhitztes Öl geführt und mit dessen Dämpfen gesättigt. Dieses Trägergas gelangt in ein Brennrrohr, das mehrere Brennerhütchen trägt. Die Flammen schlagen gegen eine gekühlte Walze, und der Flammruß scheidet sich entweder dort oder an einem nachgeschaltetem Filter ab.

Der spezifische Widerstand der Furnaceruße wird mit $0,05 \Omega \cdot \text{cm}$, der spezifische Widerstand der Gasruße mit $0,2$ bis $0,4 \Omega \cdot \text{cm}$ angegeben. Der Grund für den höheren spezifischen Widerstand ist, dass Gasruße eine dichtere Schicht an sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen besitzen, die als Isolatoren wirken [30].

Allen Verfahren gemein ist, dass Kohlenwasserstoff unvollständig verbrannt wird [29, 31]. Neben Gas können auch aromatische Öle, zum Beispiel auf Basis von Steinkohle verwendet werden.

2.2.3 Struktur des Rußes

Bei der Betrachtung der Struktur von Leitruß wird zwischen Primärpartikeln, Aggregaten und Agglomeraten unterschieden. Die Begriffe sind nach DIN 53206 „Teilchengrößenanalyse“ [32] definiert.

Primärpartikel

Die Primärpartikel des Rußes bestehen aus einer graphitähnlichen Anordnung von Kohlenstoffatomen, die sich schichtförmig zu Primärpartikeln aneinander lagern. Primärpartikel sind kugelförmige oder ovale Teilchen. Sie sind im Durchmesser zwischen fünf und einigen Hundert Nanometern groß. Nach DIN [32] ist ein Primärteilchen ein „als Individuum erkennbares Teilchen“.

Aggregate

Der Leitruß besteht aus ketten- oder traubenartigen Aggregaten, die aus den Primärpartikeln aufgebaut sind. Die Aggregate haben einen Durchmesser von 85 bis 500 nm und bestehen aus 100 bis 300 Primärpartikeln [28, 33]. Sie bilden die eigentliche Struktur des Rußes. Für die Eignung als Leitruß ist eine verzweigte Struktur gewünscht.

Nach DIN [32] sind Aggregate ein „verwachsender Verband von flächig aneinandergelagerten Primärteilchen“.

Agglomerate

Die Partikelaggregate agglomerieren bei der Herstellung (Abschnitt 2.2.2) dann zu größeren Gebilden, den Agglomeraten. Entscheidend für das Agglomerieren sind die Van-der-Waals-Kräfte. Agglomerate sind nach DIN [32] ein „nicht verwachsender Verband von z. B. an Ecken und Kanten aneinandergelagerten Primärteilchen und/oder Aggregaten“.

Abbildung 5 zeigt schematisch den Aufbau und die Struktur von Leitrußen.

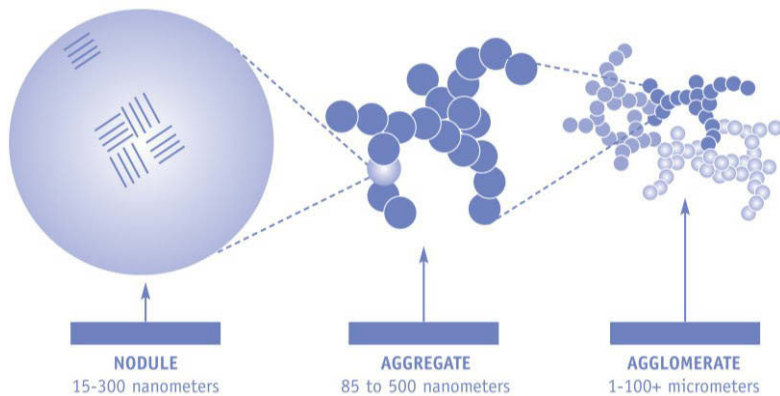


Abbildung 5: Entwicklung der Struktur von Industrieruß [28]

Folgende Kriterien sind für die elektrische Leitfähigkeit des Rußes entscheidend [25] und ergeben sich je nach Herstellungsverfahren (siehe Abschnitt 2.2.2):

- Größe der Partikel,
- Struktur,
- Oberflächenchemie,
- spezifische Oberfläche.

Für eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit sollten die Primärteilchen möglichst klein sein, weil dann die Gesamtkontaktfläche untereinander größer ist. Das erhöht den Elektronentransport und somit die elektrische Leitfähigkeit des Rußes. Die spezifische Oberfläche sollte möglichst groß sein, die Aggregatstruktur möglichst ausgeprägt und die Oberfläche des Rußes frei von sauerstoff- und wasserstoffhaltigen Verbindungen [30, 34].

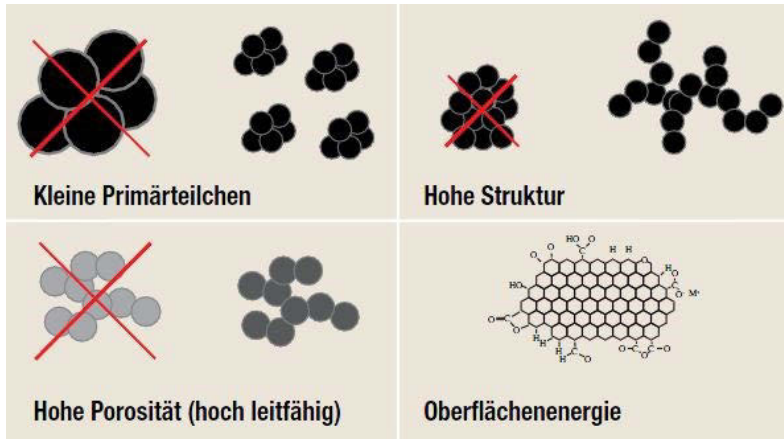


Abbildung 6: Schematische Darstellung der angestrebten Eigenschaften des Rußes für eine hohe elektrische Leitfähigkeit [35]

In der DIN [32] steht, dass sich die Abgrenzung der Begriffe Primärteilchen, Aggregat und Agglomerat in der Praxis nicht in der gewünschten Eindeutigkeit durchführen lassen.

Dies zeigt sich insbesondere bei der Literaturrecherche für diese Arbeit. Genaugenommen müsste daher zunächst analysiert werden, ob es sich bei der Diskussion über die Struktur des Rußes um ein „verwachsenes“ oder einen „nicht verwachsenen“ Verband handelt.

Aus diesem Grund wird bewusst der Begriff „Rußpartikel“ verwendet, der sich auch in den einschlägigen Fachbüchern [15, 30] wiederfindet.

2.2.4 Beschreibung der Perkolation

Das Einbringen von leitfähigen Füllstoffen in eine Polymermatrix verändert die elektrischen Eigenschaften des Kunststoffs. Durchdringt der Füllstoff die Polymermatrix, kann Strom fließen. Der Füllstoff „perkoliert“. Zur Beschreibung der Perkolation⁸ wird üblicherweise der spezifische elektrische Widerstand in logarithmischer Skalierung über den Füllstoffgehalt in Gew.-% oder Vol.-% in Form eines Diagrammes dargestellt. In Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration werden drei Bereiche der Perkolation unterschieden: der unterperkolierter Bereich, der kritische Bereich der Perkolation und der überperkolierter Bereich (Abbildung 7).

- Im unterperkolierten Bereich liegen die Rußpartikel isoliert in der Polymermatrix vor. Es werden noch keine durchgängigen leitfähigen Pfade gebildet. Die Polymermatrix ist noch nicht durchdrungen, da sich die Partikel nicht berühren. Ab einem bestimmten kritischen Gehalt steigt die Leitfähigkeit rapide an, bzw. der elektrische Widerstand fällt.
- Im kritischen Bereich der Perkolation fällt der elektrische Widerstand nicht linear, sondern, beim Erreichen einer kritischen Konzentration an Rußpartikeln, abrupt. Ursache dafür ist, dass elektrisch leitfähige „Rußpfade“ den Kunststoff durchdringen. Strom kann fließen, wenn sich die Rußpartikeln berühren oder einen Abstand von weniger als 10 nm [36] haben.
- Im überperkolierten Bereich haben sich bereits ausreichend leitfähige Pfade gebildet. Die weitere Erhöhung des Füllstoffanteils führt nicht mehr zu einer merklichen Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit.

Ziel ist es, den Perkulationsbereich mit einem möglichst geringen Gehalt an Ruß zu erreichen, weil sich mit steigendem Rußgehalt die rheologischen und mechanischen Eigenschaften des Kunststoffs verschlechtern [37].

⁸ Ausbilden von den Kunststoff durchdringende elektrisch leitfähiger Pfade

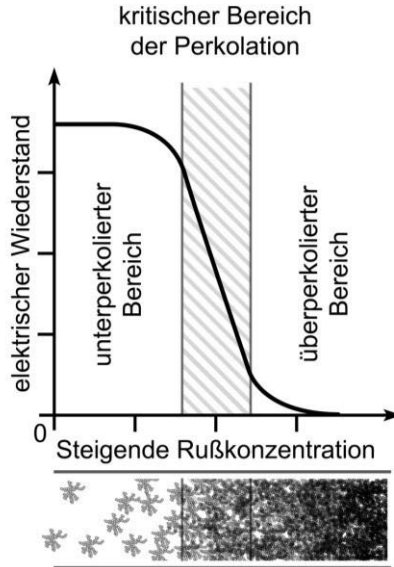


Abbildung 7: Bereiche der Perkolation

Außer der Zugabe des Rußes, der aufgrund seiner voluminösen Struktur die Polymermatrix durchdringt, führt eine (erneute⁹) Agglomeration der Rußpartikel in der Schmelze und der Verdrängungsprozess aus den kristallinen Bereichen eines Polyolefins dazu, dass ein leitfähiges Netzwerk gebildet wird.

Beide Effekte führen zwar dazu, dass der Ruß nicht gleichmäßig in der Polymermatrix verteilt ist, fördern aber somit die Bildung eines leitfähigen Netzwerkes. Die Kenntnis dieser zusätzlichen Effekte ist insbesondere bei der Interpretation der Messergebnisse des Plattenpressens wichtig.

In der Dissertation von Wabner [38] stellt er dazu die These auf, dass „die vorherrschende Verteilungsart der Füllstoffteilchen bei kristallinen Kunststoffen die Verdrängung durch Sphärolithbildung ist“.

⁹ Der Ruß agglomerierte das erste Mal beim Herstellen, wird der Ruß in die Polymermatrix gemischt, kann er dann ein zweites Mal agglomerieren

2.2.5 Agglomeration von Ruß

Nach Schubert [39] ist Agglomerieren „das Zusammenfügen von dispersen Stoffen zu größeren Stoffgebilden, den Agglomeraten“. Dabei erfolgt die Anziehung zwischen den Feststoffpartikeln unter anderem durch Van-der-Waals- und elektrostatische Kräfte. Das ist auch bei Ruß festzustellen¹⁰ [24, 40].

Die Van-der-Waals-Kraft zwischen Partikeln hängt ab vom Partikelradius und Abstand der Partikel [41]; mit wachsendem Abstand nehmen sie ab.

Durch ihre Bewegung in einer Flüssigkeit bzw. Schmelze verringern sie ihren Abstand untereinander. Ist der Abstand zwischen Partikeln so gering, dass die Van-der-Waals-Kräfte wirken, ziehen sich die Partikel gegenseitig an und agglomerieren.

Agglomerieren die Rußpartikel in der Polymerschmelze, dann sinkt die Zahl der Teilchen und Agglomerate.

Abbildung 8 zeigt eine Computersimulation aus der Dissertation von Schüler [42] (nach [43]) zum Verständnis der Agglomeration. Sie stellt dar, dass die zunächst homogen verteilten Primärpartikel im Laufe der Zeit aneinander lagern und große Agglomerate bilden: Nach und nach nimmt die Zahl der Einzelteilchen ab, und sie bilden immer größere Agglomerate.

¹⁰ Sowohl beim Herstellen der Ruße als auch im schmelzeflüssigen Zustand des Polymers

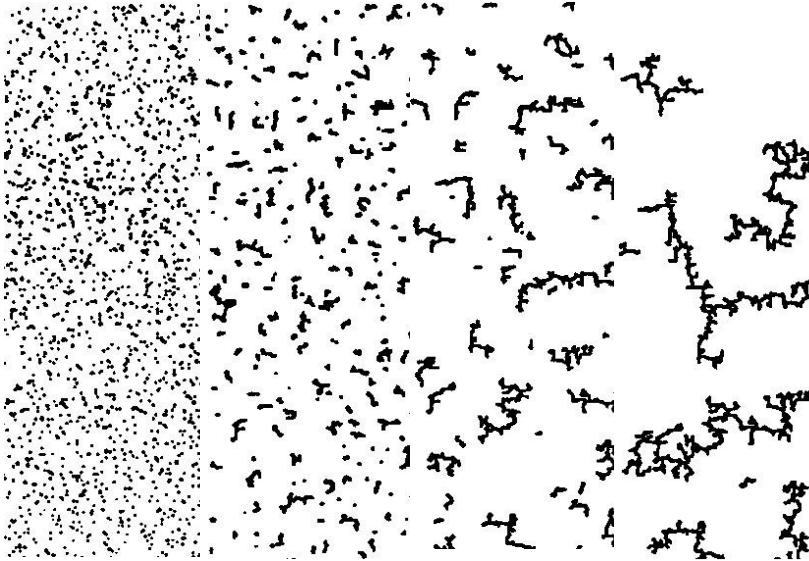


Abbildung 8: Computersimulation zur Agglomeration von Partikeln unter Einfluss der brownischen Bewegung (chronologisch von links nach rechts) aus [42] nach [43]

Zur Dynamik der Agglomeration leitet Schüler in seiner Dissertation [42] folgende Formel her:

$$N(t) = \frac{N_0}{1 + t/t_{1/2}} \quad \text{Formel 1}$$

Mit:

N_0 = Anzahl der Teilchen zum Zeitpunkt $t = 0$

t = Zeit [s]

$t_{1/2}$ = die Halbwertszeit [s] mit

$$t_{1/2} = \frac{3\eta}{4kTN_0\pi} = \frac{\pi\eta a^3}{\phi kT} \quad \text{Formel 2}$$

Mit:

a = Partikelradius [m]

k = Boltzmann-Konstante [J/K]

η = Viskosität [Pa·s]

T = absolute Temperatur [K]

ϕ = Volumenfüllgrad [Vol.-%]

Dazu schreibt Schüler, dass der Volumenfüllgrad von Ruß während der Agglomeration konstant bleibt und der Partikelradius mit der dritten Potenz in die Gleichung eingeht. Somit nimmt die Geschwindigkeit der Agglomeration mit größer werdendem Partikeldurchmesser, höherer Viskosität und geringerem Füllgrad ab.

Den Agglomerationsprozess und damit verbunden die bessere elektrische Leitfähigkeit untersuchen auch Wu et al. [44]. Beim Messen von PMMA-Proben bedarf es einer Mindestzeit, damit die Rußpartikel ein leitfähiges Netzwerk bilden können. Verantwortlich für diese Anlaufzeit sei die Bewegung der Polymerschichten, die erst durch thermodynamische Aktivierung des Polymers oberhalb der Glas temperatur beginnt. Ihre Messungen zeigen und bestätigen auch die Formel von Schüler [42], wonach ein elektrisch leitfähiges Netzwerk mit höherer Temperatur und höherem Rußgehalt schneller gebildet wird.

Deng et al. [45] stellen fest, dass insbesondere bei einer niedrigen Konzentration an Ruß der elektrische Widerstand beim Erreichen der Schmelztemperatur zunächst ansteigt, dann die Rußpartikel in der Schmelze wieder agglomerieren und leitfähige Pfade bilden. Infolgedessen sinkt der gemessene elektrische Widerstand wieder auf den Ausgangswert. Abbildung 9 zeigt den gemessenen Widerstand in Abhängigkeit der Zeit für vier unterschiedliche Konzentrationen an Ruß in einer PP-Matrix.

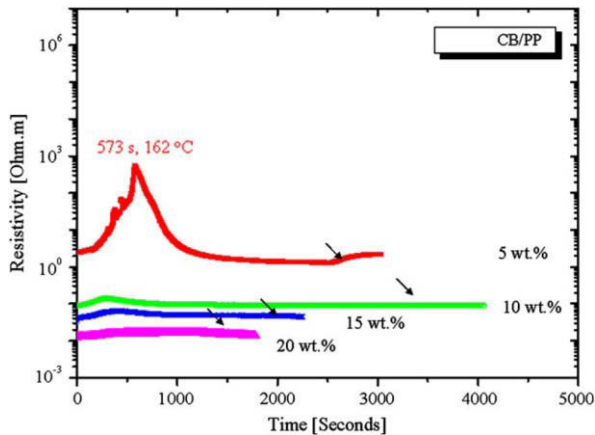


Abbildung 9: Gemessener elektrischer Widerstand beim Tempern von Ruß gefüllten Polypropylen-Proben in einem auf 162 °C beheizten Ofen [45] (vier Proben mit 5, 10, 15 und 20 Gew.-% Ruß). Der Pfeil zeigt den Zeitpunkt der Abkühlung auf Raumtemperatur an.

Die Ergebnisse in Abbildung 9 zeigen, dass der sprunghafte Anstieg des gemessenen Widerstandes bei der Probe mit 5 Gew.-% Ruß größer ist, als bei den Proben mit 10, 15 oder 20 Gew.-%. Nach 573 Sekunden wird der höchste elektrische Widerstand gemessen (Probe mit 5 Gew.-% Ruß).

Deng et al. schreiben [45], dass es beim Schmelzen der kristallinen Bereiche zu einer Volumenexpansion kommt. Infolgedessen löst sich das elektrisch leitfähige Rußnetzwerk und die Rußpartikel verteilen sich in der Schmelze. Dadurch steigt der elektrische Widerstand zunächst an. Sind die Rußpartikel dann in der Schmelze verteilt, agglomerieren die Partikel, und der Widerstand fällt wieder ab (nach 573 Sekunden).

Zu ähnlichen Ergebnisse kommen Lee et al. [40] bei Versuchen mit PP und Probst et al. [46] bei Versuchen mit PE-HD.

Der Verlust der elektrischen Leitfähigkeit infolge von Temperaturerhöhung wird allgemein als PTC-Effekt bezeichnet (englisch Positive Temperature Coefficient). Der PTC-Effekt ist auch bei keramischen Werkstoffen und Metalllegierungen festzustellen [38].

Den PTC-Effekt machen sich auch die Entwickler in der Sicherheitstechnik zu Nutze, beispielsweise bei selbststrückstellenden Sicherungen.

Diese bestehen meist aus einem teilkristallinen Polymer mit elektrisch leitfähigen Füllstoffen (Ruß oder auch CNT). Bei zu großem Stromfluss steigt die Temperatur, und die kristalline Phase schmilzt. Damit wird der Stromfluss unterbrochen.

Dieser Vorgang ist reversibel. Beim Abkühlen geht der leitfähige Füllstoff wieder in die Zwischenbereiche der Kristallite und bildet ein leitfähiges Netzwerk [34, 46, 47]. Ein anschauliches Bild dafür findet sich bei [48].

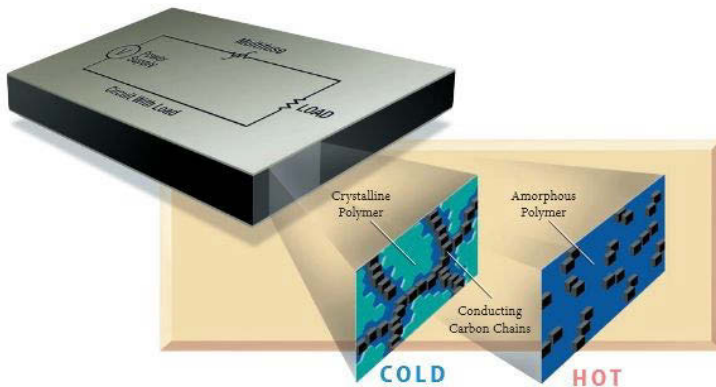


Abbildung 10: Schema einer selbststrückstellenden Sicherung [48]

Für die Funktionsweise dieser Sicherungen ist davon auszugehen, dass im schmelzefflüssigen Zustand des Polymers keine Agglomeration der Rußpartikel stattfindet (sonst würde der Strom wieder fließen).

2.2.6 Einfluss der Polymermatrix

Zur Ausbildung eines leitfähigen Netzwerkes ist die Polymermatrix entscheidend. Mehrere Autoren weisen nach, dass für das Erreichen der Perkolationschwelle teilkristalline Polymere weniger Ruß benötigen als amorphe. Dieses spricht dafür, dass die Verdrängungsprozesses aus den kristallinen Bereichen Ursache der höhere elektrische Leitfähigkeit teilkristalliner Polymere ist.

Hong et al. beschreiben [49], dass ein amorphes Polymer (Polystyrol) im Vergleich mit einem teilkristallinen Polymer (Polypropylen) ungefähr

den doppelten Anteil an Ruß benötigt, um die gleiche elektrische Leitfähigkeit zu erreichen. Dieses Verhalten stellen auch [50] und [3] fest.

Hong et al. vermuten (2004) [49], dass die Rußpartikel beim Abkühlen der Schmelze aus den dicht gepackten Kristalliten verdrängt werden und konzentriert in den amorphen Bereichen vorliegt. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit, dass sich die Rußpartikel berühren und ein elektrisch leitfähiges Netzwerk ausbilden. Bewiesen ist diese Behauptung bisher jedoch nicht endgültig, obwohl zwei Jahre zuvor Feng et al. (2002) [51] ein rußgefülltes Polypropylen untersucht haben. Sie vermuten, dass die Lamellen der Kristallite dünner sind, als die Rußpartikel und dass die Rußpartikel auch innerhalb der Sphärolithe und nicht nur an den Sphärolithgrenzen vorhanden sind. Dabei seien die Rußpartikel von einer dünnen Schicht amorpher Bereiche umhüllt.

Kristallinität

Mit steigendem Kristallisationsgrad verbessert sich die Leitfähigkeit eines Polymers [52]. Yu et al. [53] vergleichen unterschiedliche Polyolefine miteinander: ein Polyethylen (PE) mit unterschiedlicher Dichte (PE-HD; -LD; und -LLD) sowie PP¹¹. Obwohl das PE-HD mit 62 % einen deutlich höheren Kristallisationsgrad aufweist als das PP mit 44 %, benötigt das PP 3,3 Vol.-% Ruß, um die Perkolationsschwelle zu erreichen, und das PE-HD 7,7 Vol.-%. Das PE-LD (40 % Kristallisationsgrad) erreichte die Perkolation mit 9 Vol.-% Ruß, das PE-LLD (40 % Kristallisationsgrad) erreichte die Perkolation mit 4,6 Vol.-%.

Polypropylen vom gleichen Typ, aber mit höherem Kristallisationsgrad hat eine bessere Leitfähigkeit [54].

Beeinflusst wird der Kristallisationsgrad insbesondere von der Abkühlgeschwindigkeit. So zeigt Gilg [55], dass gepresste Platten aus Polypropylen bei langsamer Abkühlung besser elektrisch leitfähig sind als Platten, die sehr schnell abgekühlt werden. Bei gepressten Platten aus Polyvinylchlorid (PVC) spiegelt sich dieser Zusammenhang nicht wider.

Polarität

Entscheidend dafür, dass sich Stoffe mischen, ist ihre Polarität. Miyasaka et al. [56] schreiben, dass der notwendige Rußgehalt zum Erreichen

¹¹ Die Proben werden im Pressverfahren hergestellt

der Perkolation von der Oberflächenspannung und von den Adhäsionskräften des Polymers abhängt.

Aufgrund der guten Wechselwirkungen zwischen Leitruß und Polyamid ist der Kontakt zwischen den Rußpartikeln untereinander gestört.¹² Das unpolare Polypropylen benötigt für seine höhere Leitfähigkeit einen geringeren Rußgehalt als Polyamid.

Cheah et al. [57] untersuchen die elektrische Leitfähigkeit von polaren Polymeren (PVC, = Polyvinylchlorid; SAN, = Styrol-Acrylnitril) und unpolaren Polymeren (EPDM, = Ethylene Propylene Diene Monomer; PS, = Polystyrol). Die notwendige Füllstoffkonzentration zum Erreichen der Perkolationsschwelle ist bei den polaren Polymeren schneller erreicht als bei den unpolaren.

Cheah et al. [57] kommen daher zu dem Schluss, dass die Wirkung des Rußes von der Differenz aus Oberflächenspannung und Polarität zwischen Polymer und Ruß abhängt.

MFI und Viskosität

Huang et al. [24] untersuchen Ethylenvinylacetat (EVA) mit unterschiedlichen Melt Flow Indices (MFIs) und stellen fest, dass das EVA mit einem geringeren MFI von 3 g/10 min eine höhere Rußkonzentration zum Erreichen der Perkolationsschwelle benötigt als leicht fließende EVAs.

Yu et al. untersuchen in [53] ein Polypropylen mit unterschiedlichen MFIs. Die Werte der elektrischen Leitfähigkeit stammen von gepressten Platten. Sie zeigen, dass das PP mit einem MFI von 51 g/10 min zur optimalen Leitfähigkeit führt. PP mit geringeren MFI (4 und 19 g/10 min), aber auch PP mit höheren MFI (123 g/10 min) benötigen einen höheren Rußgehalt, um die Perkolationsschwelle zu erreichen. Sie begründet dies damit, dass eine Mindestscherkraft benötigt wird, um die lockeren Rußagglomerate zu brechen. Bei einer besseren Fließfähigkeit, also höheren MFIs, ist diese Scherkraft zu gering.

Probst et al. untersuchen in [46] auch ein PP (Homopolymer) mit unterschiedlichen MFIs (Werte von 150, 123 und 14 g/10 min). Sie ermitteln die Widerstandswerte anders als [53], die die Werte der Leitfähigkeit an gepressten Platten messen, an spritzgegossenen Platten.

¹² Der Ruß ist gut in die Polymermatrix dispergiert; dadurch sind Rußpartikel untereinander isoliert

Bei den spritzgegossenen Platten benötigt das PP mit dem höchsten MFI (150 g/10 min) den geringsten Rußgehalt um zu perkolieren.

2.2.7 Mischen von Ruß

In der Literatur und auch in Herstellergaben ist die Anforderung beschrieben, die zunächst locker vorliegende Agglomeratstruktur von Ruß in die Aggregatstruktur (siehe dazu auch Abschnitt 2.2.3) aufzubrechen und diese homogen in den Kunststoff zu verteilen, wobei die funktionelle Aggregatstruktur des Rußes erhalten bleiben soll.

Die Zugfestigkeit von Agglomeraten kann nach Rumpf [58] mit der folgenden Formel beschrieben werden:

$$\Omega = \frac{1 - \varepsilon}{\pi} \cdot \frac{H(\varepsilon)}{x^2} \quad \text{Formel 3}$$

Mit:

Ω = Zugfestigkeit des Agglomerats

ε = Porosität des Partikels

$H(\varepsilon)$ = Haftkraft zwischen den Partikeln

x = Größe der Primärpartikel

Die Zugfestigkeit von Agglomeraten wird somit größer bei geringerer Porosität und kleinerer Partikelgröße. Erfährt der Ruß aber eine zu hohe Verteilgüte, kommt es zu einer Überdispergierung, die leitfähigen Pfade werden zerstört, und die elektrische Leitfähigkeit verschlechtert sich [37].

In [25] ist beschrieben, dass beim Mischen von Ruß ein Kompromiss aus Mischgüte und Abbau der Struktur notwendig ist, bis das Optimum elektrischer Leitfähigkeit erreicht ist (siehe Abbildung 11). Die Rußaggregate müssen zwar ausreichend in die Polymermatrix dispergiert und von dieser benetzt sein, wird jedoch die optimale Mischzeit überschritten, werden die Aggregatstrukturen reduziert, und die Leitfähigkeit verschlechtert sich.

Resistivity

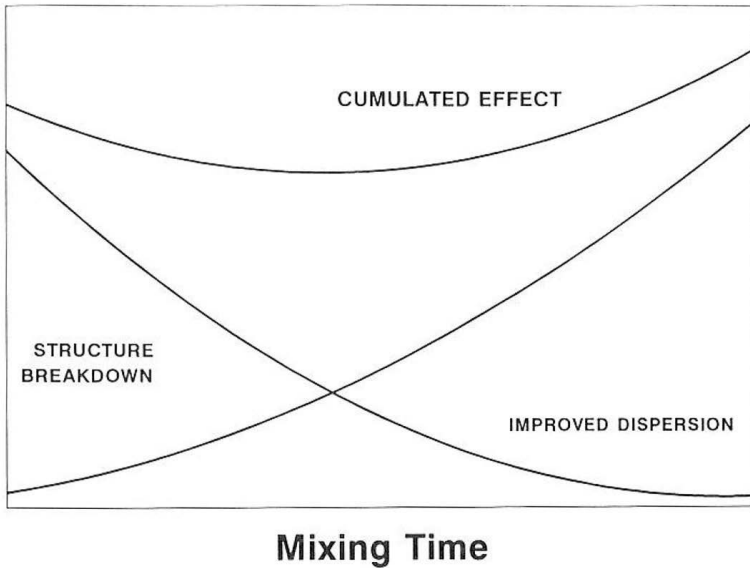


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Widerstands in Abhängigkeit von der Mischzeit [59]

Im Prinzip führt keine Mischung zur optimalen elektrischen Leitfähigkeit. Lee [60] zeigt, dass eine Trockenmischung aus Ruß und PVC-Pulver eine bessere elektrische Leitfähigkeit hat als eine Schmelze-Mischung.¹³ Beide Mischungen werden zu Platten verpresst. Wird der Ruß zusammen mit der PVC-Schmelze gemischt, steigt der elektrische Widerstand degressiv mit der Mischzeit an.

Auch Probst et al. schreiben [46], dass im Falle einer EEA-Ensaco 250G Mischung ein Mindestenergieeintrag vorliegen muss. Das Compound, hergestellt auf einem Ko-Kneter, hatte bei einem spezifischen mechanischen Energieeintrag von 0,2 bis 0,3 kWh/kg einen Widerstand von 110 bis 130 $\Omega \cdot \text{cm}$. Bei einem höheren mechanischen Energieeintrag von 0,3 kWh/kg sinkt der spezifische Widerstand auf 30 $\Omega \cdot \text{cm}$.

¹³ Compoundiert auf einem Brabender-Innenmischer

Abbildung 12 [61] zeigt die Schubspannung in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Am Beispiel Ruß wird gezeigt, dass eine hohe Schubspannung bei kurzer Verweilzeit zur gleichen Zerteilgüte führt wie eine niedrige Schubspannung bei einer längeren Verweilzeit.

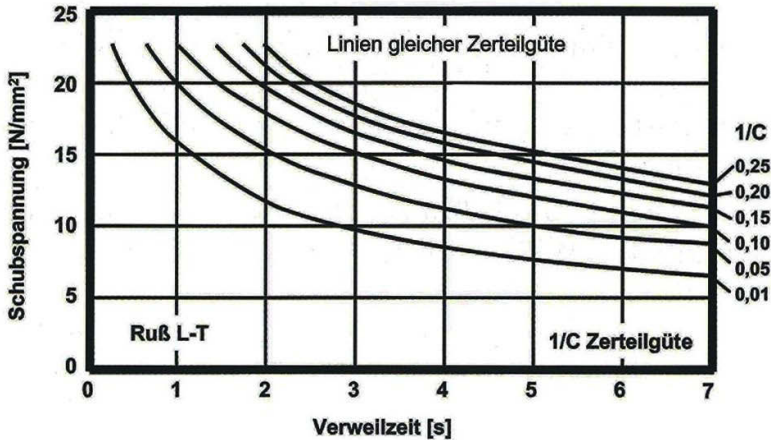


Abbildung 12: Zerteilgüte von Ruß in Abhängigkeit von Verweilzeit und aufgebrauchter Schubspannung [61] in Anlehnung an [62]

Für das Aufbrechen der Rußagglomerate werden in der Literatur zwei Mechanismen beschrieben: „Erosion“ und „Rupture“. Rupture wird nach Rwei et al. [63] als ein plötzliches Auseinanderbrechen großer Rußagglomerate in mehrere kleine beschrieben. Der Erosionsprozess zerkleinert die Rußagglomerate schrittweise und findet bei geringerer Scherspannung als Ruptureprozess statt.

Wie stark diese Mechanismen ablaufen, hängt von den Kohäsionskräften des Agglomerats ab [64].

Wie groß diese Bindungskräfte bei den Rußagglomeraten sind, kann anhand von Literatur nicht ermittelt werden. Rong et al. [65] vergleichen die Bindungskräfte zwischen Aggregaten und Agglomeraten an Kohlenstoffkettenmolekülen. Sie schreiben, dass die gemessene Kraft zum Brechen der Agglomerate in Aggregate 8 nN beträgt und für das Brechen der Aggregate in Primärteilchen 48 nN notwendig ist, also die sechsfache Kraft.

Die Auswirkung des Mischens von Ruß in eine Kautschukmatrix in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit wird in den Dissertationen von Oppermann [33] und Friedl-Haarde [66] untersucht.

In der Praxis treten beide Mischungsformen gleichzeitig auf. Dies zeigt auch das Schema aus [67]. Dort wird der Abbau von Rußagglomeraten beim Mischen in eine Kautschukmatrix schematisch dargestellt.

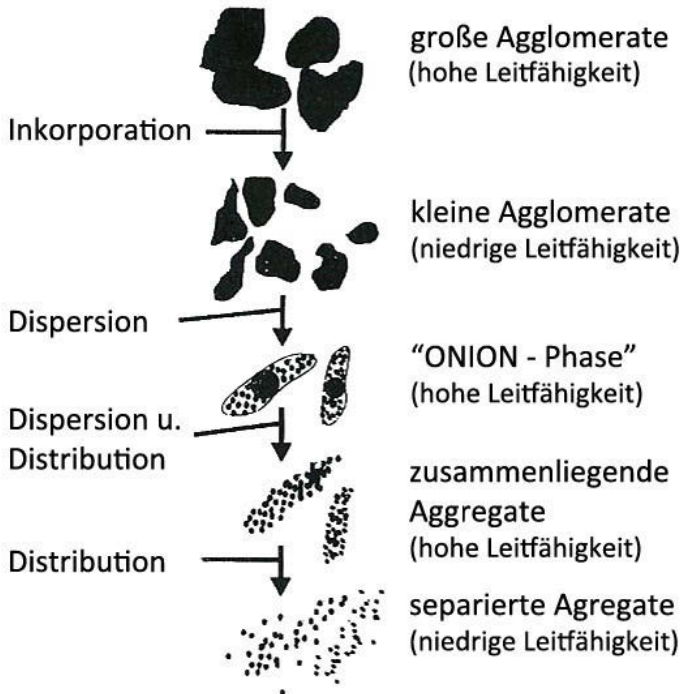


Abbildung 13: Abbau von Rußagglomeraten beim mechanischen Mischen in eine Kautschukmatrix in Anlehnung an [67]

2.2.8 Einflüsse der Verarbeitung auf die Struktur des Rußes

Es ist bekannt, dass während der Verarbeitung Scherkräfte die schersensible Struktur des Rußes zerstören. Bereits 1977 schreibt Gilg [68], dass aufgrund unterschiedlicher Scherbedingungen unterschiedliche Leitfähigkeiten bei Mischungen gleicher Zusammensetzung entstehen.

Diese sind aber auch wiederum abhängig von der Struktur des Rußes und seiner Stabilität gegenüber Scherbeanspruchung. Am deutlichsten wird dies beim Vergleich der Verarbeitungsverfahren Extrudieren, Spritzgießen und Pressen von Proben der gleichen Mischung. Verantwortlich dafür ist aber nicht nur der Abbau der Struktur, sondern auch die entstehende Orientierung des Rußes beim jeweiligen Verarbeitungsverfahren.

So zeigen die Proben nach dem Spritzgießen oder Extrudieren eine Vorzugsrichtung auf. Bezüglich einer guten Leitfähigkeit ergibt sich folgende Reihenfolge für die verschiedenen Verarbeitungsverfahren:

1. gepresste Platte (höchste elektrische Leitfähigkeit),
2. extrudiertes Profil,
3. spritzgegossene Platte (geringste elektrische Leitfähigkeit).

In der Schriftenreihe „Pigmente“ [54] wird ausgeführt, dass die Schneckendrehzahl bei einem PE, compounding auf einem Einschneckenextruder, eine untergeordnete Rolle spielt, jedoch die Düsenabmessung und die Schneckenengeometrie die Leitfähigkeit bei den extrudierten Profilen bestimmen.

So verschlechtert sich bei geringerer Profildicke die Leitfähigkeit. Das ist nicht verwunderlich, da durch die enge Matrice das Material stärker geschert wird.

Mit der Durchmischung auf einem Walzwerk befassen sich unter anderem Wan et al. und Bigg et al. [50, 69]. Wan et al. untersuchen den Einfluss eines Walzwerkes auf die elektrische Leitfähigkeit: Die Einstellung mit der höchsten Temperatur, dem größten Spaltmaß der Walzen und der kürzesten Mischzeit führt zur besten elektrischen Leitfähigkeit.

Bigg et al. stellen in [50] auf einem Walzwerk Polypropylen, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) und Polycarbonat mit drei Rußsorten (zwei mit ausgeprägter Struktur und eine Sorte mit einem großen Primärpartikel-

durchmesser) bei drei Mischzeiten (5, 10 und 15 Minuten) her und vergleichen die elektrische Leitfähigkeit.

Sie weisen nach, dass die Mischzeit je nach Rußsorte Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit nimmt. So zeigen manche Rußsorten keine Empfindlichkeit gegenüber der Mischzeit, andere teilweise einen linearen Zusammenhang (umso länger die Mischzeit, umso höher der elektrische Widerstand) oder auch mit einer parabelförmigen Kurve beschreibbaren Zusammenhang zu erkennen (mittlere Mischzeit führte zu der besten Leitfähigkeit).

Feller [4] extrudiert auf einem Einschneckenextruder Stränge und misst deren elektrische Leitfähigkeit. Als Polymermatrix verwenden er ein Blend aus Polybutylenterephthalat (PBT) und Polyethylen (PE). Er variiert Drehzahl und Temperaturprofil des Einschneckenextruders. Beim Vergleich von Proben, bei denen nur die Drehzahl verändert wird (9 U/min und 60 U/min), hat der Strang, der mit der höheren Drehzahl hergestellt wird, bessere Leitfähigkeit. Das lässt darauf schließen, dass in den anderen Fällen die Rußagglomerate nicht ausreichend in die Aggregatstruktur aufgebrochen und in der Polymermatrix dispergiert werden.

Feller schreibt außerdem, dass die Verarbeitungstemperatur die bestimmende Prozessgröße für die elektrische Leitfähigkeit ist. Eine höhere Verarbeitungstemperatur führe zu besserer Leitfähigkeit der extrudierten Stränge.

Hauf [37] compoundingt auf einem Doppelschneckenextruder Polymerblends mit einer rußgefüllten Phase (PE-LD) und Ethylenvinylacetat. Er ermittelt den Durchgangswiderstand an gepressten Platten. Er stellt fest, dass die elektrische Leitfähigkeit in Folge eines höheren spezifischen mechanischen Energieeintrags vor allem bei einer Konzentration nahe der Perkolationsschwelle verloren geht. Im überperkoliierten Bereich zeigt sich nur ein geringer bzw. gar kein Einfluss.

Untersuchung der einflussnehmenden Parameter beim Spritzgießen

Der Einfluss des Spritzgießens auf rußgefüllte Polymere ist Gegenstand der Dissertationen von Knothe [7] und Prokop [8].

Es ist bei spritzgegossenen Platten schwierig, eine definierte elektrische Leitfähigkeit einzustellen, da diese stets vom Fließweg abhängen. Einfluss auf die Leitfähigkeit nimmt vor allem die Scherbeanspruchung der Schmelze, die wiederum maßgeblich vom Einspritzvolumenstrom und

der Masstemperatur beeinflusst wird. Knothe schreibt, dass die Widerstandswerte regranulierten Materials, das erneut zu einer Platte verpresst wird, wieder denen einer gepressten Platte entspricht.

Prokop untersucht in seiner Dissertation ebenfalls den Einfluss des Volumenstromes auf die elektrische Leitfähigkeit [8]. Er kommt unter anderem zu dem Ergebnis, dass mit steigender Schneckenvorschubgeschwindigkeit der gemessene Oberflächenwiderstand sinkt, obwohl dadurch die Scherrate beim Einspritzen erhöht wird. Er folgert daraus, dass die elektrische Leitfähigkeit in einem spritzgegossenem Bauteil von der Homogenität des Compounds abhängt.

Für das Spritzgießen wird von den Herstellern [35] rußgefüllter Compounds empfohlen, die Zylindertemperaturen zu erhöhen und die Einspritzgeschwindigkeit zu senken.

2.2.9 Untersuchungen zu Ensaco-Ruß

Probst et al. [46] compoundieren auf einem Doppelschneckenextruder den auch in dieser Arbeit verwendeten Ruß Ensaco 250G in eine PP-Matrix mit unterschiedlichen Fließfähigkeiten und stellen Platten im Spritzgießverfahren her.

Die Ergebnisse in Abbildung 14 zeigen den Zusammenhang zwischen der Fließfähigkeit des PP und der Perkolation. Um die Perkolationsschwelle zu erreichen, kann der notwendige Gehalt an Ruß umso geringer sein, wenn die Fließfähigkeit des PPs hoch ist.

Im Falle des Polypropylens (MFI 150 g/10 min¹⁴) wird die Perkolationsschwelle bei einem Rußgehalt von 10 bis 12 Gew.-% erreicht. Bei einem MFI von 123 g/10 min und 14 g/10 min sind es 13 bis 15 Gew.-%.

¹⁴ Das Prüfungsgewicht für die Messung ist in der Quelle nicht angegeben

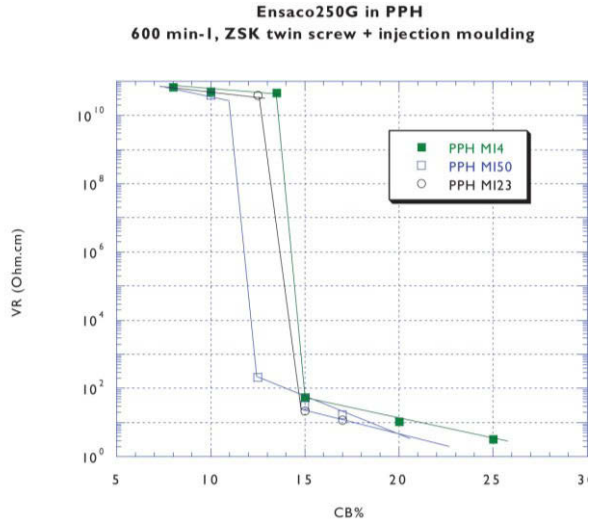


Abbildung 14: Durchgangswiderstand in Abhängigkeit vom Rußgehalt für ein Polypropylen homopolymer mit unterschiedlichen Schmelzefließraten [46]

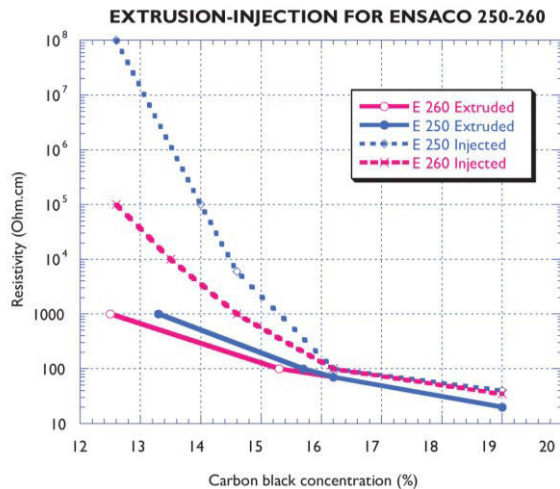


Abbildung 15: Vergleich der Herstellungsverfahren Spritzgießen und Extrusion [46]: Unterschiede der elektrischen Leitfähigkeit sind bis zu einem Anteil an Ruß von 16 Gew.-% auszumachen.

Abbildung 16 [70] zeigt, dass die Drehzahl beim Compoundieren einen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit beim anschließenden Spritzgießen hat. Die beste Leitfähigkeit wird mit einer Drehzahl von 600 U/min erreicht.

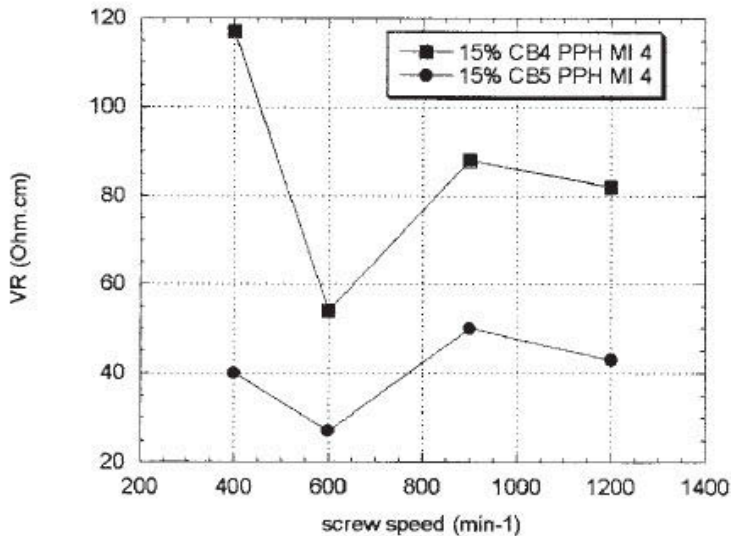


Abbildung 16: Einfluss der Drehzahl beim Compoundieren mit einem Doppelschneckenextruder auf die Leitfähigkeit spritzgegossener Platten (CB 4 = Ensaco 250G) [70]

2.3 Compoundieren und Extrudieren

„Unter Extrusion oder Extrudieren versteht man das kontinuierliche und diskontinuierliche Pressen von Strängen“ [71]. Beim Extrudieren von Kunststoffen wird zunächst der als Feststoff vorliegende Kunststoff aufgeschmolzen, die Schmelze in Form gebracht und anschließend die Schmelze wieder zur Verfestigung abgekühlt [72].

Die Extruder können nach der Anzahl ihrer angetriebenen Schnecken eingeteilt werden in Einschnecken- und Doppelschneckenextruder. Neben den typischen Einschneckenextrudern gehören unter anderem Stif-

textruder, Ko-Kneter und der in dieser Arbeit untersuchte Planetwalzenextruder zum Maschinentyp der Einschneckenextruder.

Bei den Doppelschneckenextrudern wird zwischen gleichläufigen und gegenläufigen unterschieden, wobei sich beide Typen, je nach Abstand der beiden Schnecken, in „kämmende“, „tangierende“ und „mit Abstand“ unterscheiden [71].

Compoundieren ist das Verfahren, bei dem der Kunststoff unter Mischen mit Füll- oder Verstärkungsstoffen versetzt wird [73].

Mischen

Unter Mischen versteht man das Verteilen von Masseteilchen in ein vorgegebenes Volumen [74]. Dabei ist der Aggregatzustand der Stoffpaarungen zu beachten: Kunststoff kann sowohl als Feststoff als auch als Schmelze vorliegen. Leitruß hingegen schmilzt nicht und liegt nur in festem Aggregatzustand vor.

Das Mischen von Feststoff-Feststoff-Systemen wird als Feststoffmischen bezeichnet, das Mischen von Feststoff in Flüssigkeiten als Suspendieren [74].

Die gewünschte Qualität für das Mischen von Füllstoffen in eine Polymermatrix wird durch Verteilung und Zerteilung der Füllstoffe erreicht. Dabei wird zwischen distributivem und dispersivem Mischen unterschieden.

Distributives (verteilendes) Mischen

Distributives, also verteilendes Mischen bedeutet eine ausreichende homogene Verteilung einer oder mehrerer Füllstoffe in der Polymer-schmelze [71], wobei die Verteilung unterschiedlicher Bestandteile in einem Raum einheitlich sein soll. Distributives Mischen benötigt wenig Scherung [72].

Dispersives (zerteilendes) Mischen

Beim dispersiven Mischen werden durch Scherkräfte in der viskosen Schmelze Füllstoffpartikel in ihrer Größe vermindert [71]. Die Zerteilung findet statt, wenn die Scherrate der Schmelze die kohärenten Bindungskräfte des Füllstoffs überschreitet [72]. Das Zerteilen von Partikeln gelingt in einer hochviskosen Schmelze besser als in einer niedrigviskosen [61].

Beanspruchungen von Partikeln

Da der Ruß als Feststoffpartikel im Planetwalzenextruder zusammen mit dem Kunststoff verarbeitet wird, spielen auch die aus der Verfahrenstechnik bekannten Mechanismen der Partikelzerkleinerung eine Rolle. Die jeweiligen Beanspruchungsarten werden im Unterkapitel 5.2 Grundlage für ein Modell des Mischvorgangs von Ruß im Planetwalzenextruder sein.

Die Zerkleinerungsmechanismen von Feststoffpartikeln werden allgemein in drei Bereiche eingeteilt: Beanspruchung

- zwischen zwei Werkzeugen,
- an einem Werkzeug,
- in Scherströmung.

Abbildung 17 zeigt schematisch die Beanspruchungsarten von Partikeln.

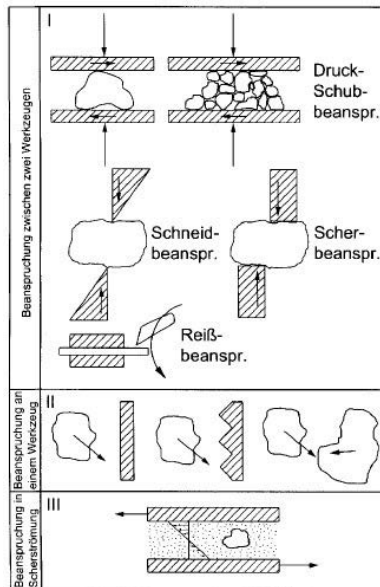


Abbildung 17: Schematische Darstellung verschiedener Beanspruchungsarten und Zerkleinerungsmechanismen von Partikeln [75]

2.4 Planetwalzenextruder

Der Planetwalzenextruder (PWE) gehört zu den Aufbereitungsmaschinen der Kunststofftechnik. Er ist eine Sonderform des Extruders. Klassische Aufbereitungsmaschinen sind der Ein- und der Doppelschneckenextruder.

Der Planetwalzenextruder gehört zur Gruppe der Mehrschneckenextruder, basiert aber auf dem Prinzip des Einschneckenextruders. Um die angetriebene Zentralspindel laufen planetenförmig weitere Spindeln. Dieses „Planetengeräte“ hat eine 45°-Drallverzahnung. Die Planetenspindeln laufen im Betrieb um die Zentralspindel. Dadurch wird das Material erfasst und während des Eintauchens der Zähne in die Zahnücke zu dünnen Schichten¹⁵ ausgewalzt und nach vorn transportiert. Abbildung 18 zeigt einen Schnitt durch den Walzenzylinder mit der Zentralspindel und den Planetenspindeln.

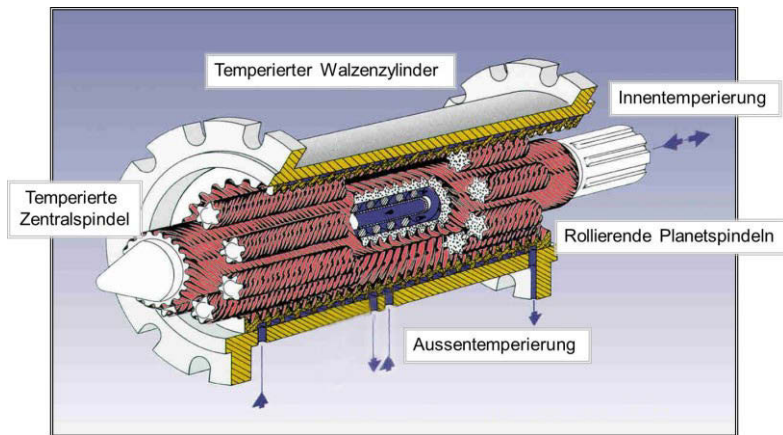


Abbildung 18: Schnitt durch einen verzahnten Walzenzylinder mit Zentralspindel und Planetenspindeln [77]

Vorteil dieses Extrudersystems ist vor allem die Homogenisierungsleistung der Schmelze bei gleichzeitig schonender Plastifizierung und guter Dispergierung. Aufgrund der Verfahrens-geometrie hat der Planetwal-

¹⁵ Zwischen Zahn und Zahnücke ist ein kleiner Spalt (0,2–0,4 mm) vorhanden [76]

zenextruder im Vergleich zu anderen Standard-Aufbereitungsmaschinen in der Kunststofftechnik eine 5-fach größere Prozessoberfläche. Durch die Flächen der Zentral- und Planetenspindel ist außerdem eine genauere Massetemperaturkontrolle möglich. Aufgrund seiner schonenden Plastifizierung wurde dieses Extruderkonzept ursprünglich für die PVC-Verarbeitung¹⁶ entwickelt [78–80].

Verfahrenstechnisch ist der Planetwalzenextruder mit einem Walzwerk zu vergleichen [71]. Die Energie zum Aufschmelzen wird hauptsächlich über die Temperierung der Walzenzylinder und nicht über Friktion in den Kunststoff geleitet.

Der Planetwalzenextruder wird nicht nur zur Aufbereitung von Kunststoffen verwendet, sondern auch als Reaktionsextruder zur Herstellung von Klebstoffen, Pulverlacken und Lebensmitteln (Schokolade, Kaugummi) sowie zur Devulkanisation von Kautschuk [81].

2.4.1 Aufbau des Planetwalzenextruders

Der Extrusionsteil des Planetwalzenextruders besteht aus einer temperierbaren Einfüllzone, temperierbarem Walzenzylinder und einer Austrageinheit. Die Austrageinheit kann eine Düse oder ein Profilwerkzeug sein und wird an den jeweils letzten Walzenzylinder angeflanscht. Durch seine Modulbauweise kann die Verfahrenslänge des Planetwalzenextruders zwischen einem Walzenzylinder und acht Walzenzylindern variiert werden.¹⁷

Walzenzylinder

Die Walzenzylinder werden mit einem Durchmesser von 50 bis 650 mm gefertigt, mit Durchsatzleistungen von 1 kg/h bis 50 t/h. Im Walzenzylinder sind die Kanäle für das Temperiermedium untergebracht, und er trägt die innenverzahnte Buchse, die in den Walzenzylinder eingepresst wird. Für Sonderausführungen kann ein Sidefeeder angeflanscht werden.

In dem üblicherweise gekühlten Dosierbereich befindet sich die Einfüllschnecke.¹⁸ Darüber wird das zu verarbeitende und nicht geschmolzene

¹⁶ Für thermisch sensible Materialien, bei denen eine exakte Temperaturführung erforderlich ist

¹⁷ Entsprechend muss dann die Zentralspindel gewählt werden

¹⁸ Als Einfüllschnecke dient eine Einschnecke

Material in den ersten Walzenzylinder befördert. Dort findet der eigentliche Compoundierprozess statt. Die Standardwalzenmodule bestehen aus dem Walzenzylinder, der Zentralspindel und den umlaufenden Planetenspindeln. Je nach Mischungsaufgabe kann ein Walzenmodul mit Planetenspindeln unterschiedlicher Form, Anzahl und Länge ausgestattet werden.

Dispergierringe

Zwischen den Verbindungen der einzelnen Walzenzylinder befinden sich Ringe, die verfahrenstechnische Parameter wie Verweilzeit, Druck und die Homogenität der Extrusionsmasse beeinflussen (Dispergierringe mit unterschiedlichen Durchmessern), sowie Ringe, mit denen Flüssigkeiten dosiert oder flüchtige Bestandteile entgast werden (Bedüsungsbzw. Entgasungsringe). Weiterhin bieten die Ringe Raum für den Einbau von Druck- und Temperatursensoren zur Prozessüberwachung [82].

Dispergierringe können konisch oder zylindrisch ausgeführt sein. Gegen die Dispergierringe laufen die Planetenspindeln, weshalb sie auch als Anlaufringe bezeichnet werden. Sie verhindern, dass Planetenspindeln in das nächste Walzenmodul „laufen“.

Der Innendurchmesser eines Dispergierrings bestimmt das Spaltmaß zwischen der Hauptspindel und dem Dispergierring. Es gilt: je kleiner das Spaltmaß, desto größer die Stauwirkung des Ringes. Damit geht einher, dass die Rückstaulänge und die Verweilzeit des Materials von dem Innendurchmesser des Dispergierrings bestimmt werden. Die Auswirkung der Dispergierringe auf das Mischverhalten in einem Compound wird in der Dissertation von Greger [83] untersucht.

Planetenspindeln

Die Spindelarten, ihre Anzahl und die Temperierung sind bestimmende Faktoren für die Herstellung von Compounds mit einem Planetwalzenextruder. Unterschiedliche Geometrien der Planetenspindeln wirken sich auf das Aufschmelz- und Förderverhalten des Materials aus. Ebenso bestimmen die Planetenspindeln die Dispergierung und die Verweilzeit des Materials im Planetwalzenextruder.

Um die sichere Lagerung der Zentralspindel zu gewährleisten, bedarf der Planetwalzenextruder dreier Planetenspindeln. Mehr als sechs können

aufgrund der räumlichen Verhältnisse im Walzenzylinder¹⁹ nicht eingebaut werden.

Abbildung 19 stellt die vom Hersteller gefertigten Spindeltypen dar. Zur Anwendung in dieser Arbeit kommen Standardspindeln (1), Noppenspindeln (3) und TT2-Spindeln (5).



Abbildung 19: Planetenspindeltypen für einen Planetwalzenextruder [77]

1. Standardspindeln sind Planetenspindeln mit durchgängiger Verzahnung und dadurch geeignet, pulverförmiges Materialien zu erfassen und zu plastifizieren. Die Verzahnung sorgt für eine kurze Verweilzeit. Liegt der Kunststoff im Bereich des Aufschmelzens als Feststoff vor, kann das Granulatkorn beim Erfassen „wegspringen“ [84].

2. Noppenspindeln wurden für eine schnelle Plastifizierung entwickelt. Durch die Gegenverzahnung in den Stegen entsteht beim Zahneingriff eine Leckströmung, die das Druckaufbauvermögen senkt und somit die Verweilzeit erhöht. Dies hat zur Folge, dass die von außen eingebrachte Energie in Form von Wärme mehr Zeit hat, in das Material einzudrin-

¹⁹ Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Planetwalzenextruder

gen. Noppenspindeln werden bevorzugt in Bereichen eingesetzt, in denen das Material plastifiziert werden muss [84].

3. Transport- und Trocknungsspindeln (TT2-Spindeln) sind Standardspindeln, bei denen einzelne Verzahnungen entfernt wurden. Dadurch wird das Material weniger gesichert und die Verweilzeit im Verfahrensteil verringert [84].

2.4.2 Mischvorgang im Planetwalzenextruder

Die Besonderheit des Planetwalzenextruders ist die evolvente Verzahnung der Spindeln und der Eingriff dieser untereinander. Daraus resultieren sehr geringe Scher- und Schubbelastungen für das Material. Stattdessen treten hohe Dehnkräfte auf.

Verfahrenstechnisch kann der Mischvorgang in einem Planetwalzenextruder daher mit dem eines Walzwerkes verglichen werden. Im Zwickelbereich der ineinander eingreifenden Spindeln können die Zähne abstrahiert als Spalt zwischen zwei Walzen betrachtet werden. Mit dieser Annahme können bekannte Fließverhaltensmuster aus einem Walzenspalt als Grundlage bzw. zum Vergleich herangezogen werden.

Die Mischwirkung kommt durch das Überrollen der Planetenspindeln, also durch Dehnung und Scherung, zustande. Im Kontaktbereich von Walzen tritt Schleppwirkung in Richtung des Spaltes auf. Dies hat zu Folge, dass sich langsam Druck aufbaut und dadurch eine Druckströmung aus dem Spalt heraus entsteht. Diese beiden Phänomene arbeiten gegeneinander, weshalb die Schmelze einem stark dynamischen Knetvorgang unterliegt. Der maximale Druck wird kurz vor der engsten Stelle des Spaltes erreicht

Aufgrund der Tatsache, dass die Planetenspindeln relativ locker zwischen Zylinderwand und Zentralspindel sitzen, kann gefolgert werden, dass die Schmelze in Form eines Wulstes in Extrusionsrichtung gefördert wird und es zu starken Knetbewegungen in der Schmelze kommt [84, 85].

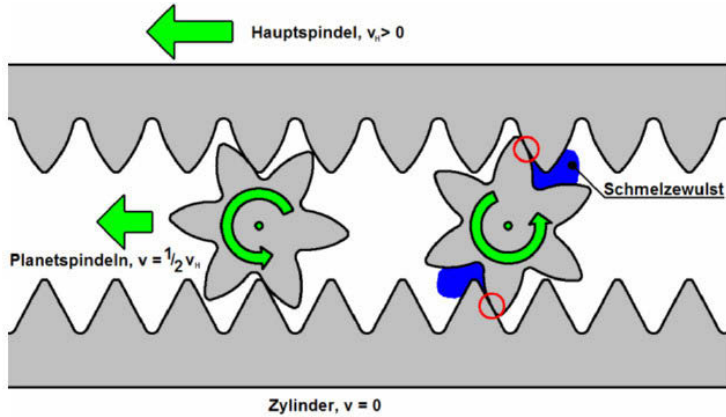


Abbildung 20: Bewegungsablauf von Planetenspindeln und Hauptspindel im Planetwalzenextruder [85]

2.4.3 Untersuchungen am Planetwalzenextruder

Der Planetwalzenextruder ist bisher nur sehr unzureichend untersucht. Veröffentlichte Quellen sind selten, allerdings gibt es Studien und Abschlussarbeiten, die am Institut für Kunststofftechnik Darmstadt entstanden sind.

Der Planetwalzenextruder ist Gegenstand der Dissertation von Greger [83]. Er untersucht mittels Bildanalyse die Dispergierwirkung unterschiedlicher Dispergierringe in Bezug auf die Agglomeratgröße und Farbverteilung, indem er ein Blau- und ein Gelbpigment in eine PP-Matrix mischt.

Greger kommt zu dem Ergebnis, dass die Dispergierröte mit kleiner werdendem Durchmesser eines nicht verstellbaren Dispergierringes tendenziell, aber nicht signifikant verbessert wird, obwohl das Drehmoment und damit der spezifische mechanische Energieeintrag (Maß für die Mischgüte) progressiv mit kleiner werdendem Durchmesser des Dispergierringes ansteigt. Mit seinem neu entwickelten, verstellbaren Dispergierring kann Greger Unterschiede in der Agglomeratverteilung erkennen.

Birr schreibt in seiner (unveröffentlichten) Bachelorarbeit [85], dass die Mischwirkung des Planetwalzenextruders mit Dispergierringen von geringerem Durchmesser verbessert wird.

Radovanovic compoundiert für ihre Dissertation [86] Holzfasern zusammen mit einem Polypropylen auf einem Planetwalzenextruder. Sie stellt fest, dass das Drehmoment des Planetwalzenextruders mit steigendem Anteil an Polypropylen ansteigt. Sie zieht dies als Beweis dafür heran, dass der Energieeintrag hauptsächlich über die temperierten Walzenzylinder in das Material gelangt.

Rudloff et al. entwickeln in [87] ein Prozessmodell für den Planetwalzenextruder. Sie schreiben, dass die Schleppförderung in den Zahneingriffsbereichen erfolgt und dass die Schleppströmung in den voll gefüllten Bereichen von einer Druckströmung überlagert wird. Die Geschwindigkeiten der Materialknete hängen von der Drehzahl und den Durchmesserverhältnissen von Zentral- und Planetspindel ab. Ist die Drehzahl höher, wird der Knet schneller transportiert.

In [74] sind die spezifischen mechanischen Energien gegenübergestellt, die die verschiedenen Extrudersysteme für das Aufschmelzen von PVC benötigen: Am wenigsten spezifische mechanische Energie braucht der Planetwalzenextruder, weil der Hauptenergieeintrag über die temperierten Walzenzylinder kommt.

Extrudersystem	Spezifischer mechanischer Energieeintrag
Einschneckenextruder	0,15–0,20 kWh/kg
Zweischneckenextruder	0,10–0,15 kWh/kg
Planetwalzenextruder	0,05–0,10 kWh/kg

Tabelle 1: Vergleich der spezifischen mechanischen Energieeinträge für PVC [74]

Limper et al. untersuchen in [88] das Prozessverhalten eines Planetwalzenextruders. Beim Eingriff eines Zahnes in die Gegenverzahnung entsteht für kurze Zeit ein Druckmaximum. Während dieser kurzen Zeit erfährt das Material eine hohe Scherrate. Durch den Wärmekontakt zum Walzenzylinder schmilzt der Kunststoff. Limper et al. schreiben, dass dabei ein Druckmaximum von 60 bar im Schmelzespalt entsteht, und dass bei höherem Durchsatz die Verweilzeit verkürzt sowie die Frequenz (Anzahl der Durchläufe) durch die Zahnücken reduziert wird.

Des Weiteren schreiben sie [89], dass eine höhere Drehzahl der Hauptspindel die Förderwirkung verstärkt und die Verweilzeit verringert, aber gleichzeitig das Auswalzen und damit die Scherung des Materials verstärkt.

Zu der Anzahl der Planetenspindeln schreiben Limper et al. [88, 89], dass mehr dissipierte Energie in das zu verarbeitende Material gelangt, wenn auch mehr Planetenspindeln eingesetzt werden. Die voll gefüllte Zone verkürzt sich mit zunehmender Drehzahl. Bei drei Planetenspindeln ist die Verweilzeit länger als bei sechs. Mit steigender Zähnezahl wird das Material besser plastifiziert und homogenisiert.

Die Vorteile, die ein Planetwalzenextruder gegenüber anderen Verfahren bietet, zeigen sich zum Beispiel beim Einmischen von Carbon Nanotubes in eine Polymermatrix [90]. In Abbildung 21 der Firma Bayer wird gezeigt, dass Carbon Nanotubes, wenn sie mit einem Planetwalzenextruder compoundingiert werden, eine wesentlich bessere elektrische Leitfähigkeit erzielen als bei anderen Verarbeitungsverfahren.

Anhand der Quelle kann aber zunächst noch nicht geklärt werden, an welcher Art von Probekörpern (extrudiert, gepresst, spritzgegossen) und an welchem Polymer die Leitfähigkeit gemessen wurde.

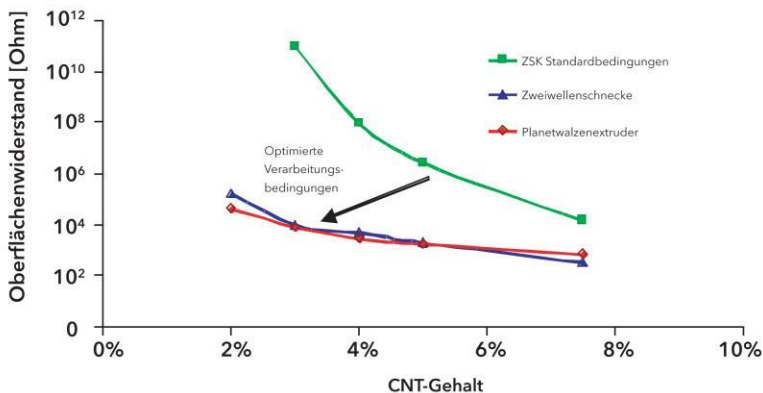


Abbildung 21: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit unterschiedlicher Compoundingverfahren [90]

2.5 Verfahren zum Messen der elektrischen Leitfähigkeit

Zum Messen der elektrischen Leitfähigkeit bei Kunststoffbauteilen werden verschiedene Verfahren angewandt. In Abhängigkeit vom Widerstandsbereich gibt es Messverfahren für isolierende Werkstoffe ($>10^6 \Omega$) und Messverfahren für leitfähige Kunststoffe ($<10^6 \Omega$).

Die Norm „Prüfverfahren für den spezifischen Durchgangswiderstand und den spezifischen Oberflächenwiderstand von festen, elektrisch isolierenden Werkstoffen“ [91] sollte für isolierende Werkstoffe angewandt werden, also für Werkstoffe ohne leitfähige Füllstoffe.

Berechnet wird der spezifische Durchgangswiderstand nach der Formel:

$$\rho = \frac{R_x \cdot A}{h} \quad \text{Formel 4}$$

Mit:

- ρ spezifischer Durchgangswiderstand [$\Omega \cdot \text{cm}$]
- R_x Durchgangswiderstand [Ω]
- A Fläche der geschützten Elektrode [cm^2]
- h mittlere Dicke des Probekörpers [cm]

Es kann aber auch der Oberflächenwiderstand angegeben werden nach der Formel:

$$\sigma = \frac{R_x \cdot p}{g} \quad \text{Formel 5}$$

Mit:

- σ spezifischer Oberflächenwiderstand [Ω]
- R_x gemessener Oberflächenwiderstand [Ω]
- p effektiver Umfang [m (cm)] der geschützten Elektrode
- g Abstand [m (cm)] zwischen den Elektroden

Das Schaltungsbild für die Anordnung zeigt Abbildung 22 und Abbildung 23.

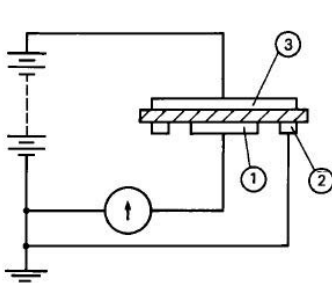


Abbildung 22: Schaltbild für die Messung des spezifischen Durchgangswiderstandes [91]

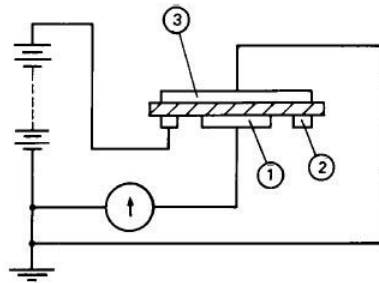


Abbildung 23: Schaltbild für die Messung des spezifischen Oberflächenwiderstands [91]

Für elektrisch leitfähige Kunststoffe gibt es die Norm „Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes von leitfähigen Kunststoffen“ [92]. Diese Norm ist vorgesehen für spezifische Widerstände kleiner $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$.

Das Messverfahren beruht darauf, dass der Potenzialabfall zwischen den beiden Elektroden gemessen wird. In Abhängigkeit vom Probenquerschnitt und vom Messabstand der Elektroden wird der spezifische Widerstand angegeben. Abbildung 24 zeigt die Messelektrode.

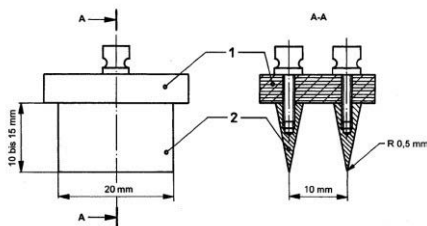


Abbildung 24: Messelektroden zur Messung des spezifischen elektrischen Widerstands leitfähiger Kunststoffe [92]

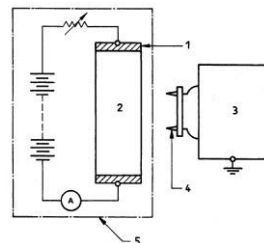


Abbildung 25: Schaltbild zur Messung des spezifischen elektrischen Widerstands leitfähiger Kunststoffe [92]

3 Versuchsdurchführung

Die Versuche am Planetwalzenextruder, die Herstellung der Probekörper sowie die Messungen an den Probekörpern werden am Institut für Kunststofftechnik Darmstadt (IKD) durchgeführt. Zur Beschreibung der Versuchsdurchführung werden in diesem Abschnitt der Planetwalzenextruder, die Peripheriegeräte und die Nachfolgeeinrichtungen beschrieben, mit denen die Compounds hergestellt werden.

Weiterhin werden die verwendeten Materialien und die verwendeten Maschinen zum Herstellen der Probekörper beschrieben.

3.1 Aufbau der Versuchsanlage zum Compoundieren

3.1.1 Planetwalzenextruder

Als Compoundieranlage wird der Planetwalzenextruder, Typ TP-WE 70 der ENTEX Rust & Mitschke GmbH, Bochum, mit bis zu drei Walzenzylindern verwendet.

Die Ausstattung dieses Laborextruders besteht aus drei Standard-Walzenzylindern und einem Walzenzylinder mit der Option der Seitenbeschickung.

Zur Verbindung der Walzenzylinder stehen Dispergierringe mit Durchmessern von 34 bis 50 mm in konischer und zylindrischer Ausführung zur Verfügung. Als Planetenspindeln sind Noppen-, Standard- und TT2-Planetenspindeln in Längen von 399 und 370 mm vorhanden.

Hersteller	ENTEX Rust & Mitschke GmbH
Typ	TP-WE 70
Antriebsleistung	46 kW
Maximales Spindeldrehmoment	1800 Nm
Maximale Drehzahl	300 U/min
Module	3 Standardmodule 1 Sidefeedermodul

Tabelle 2: Technische Daten des eingesetzten Planetwalzenextruders

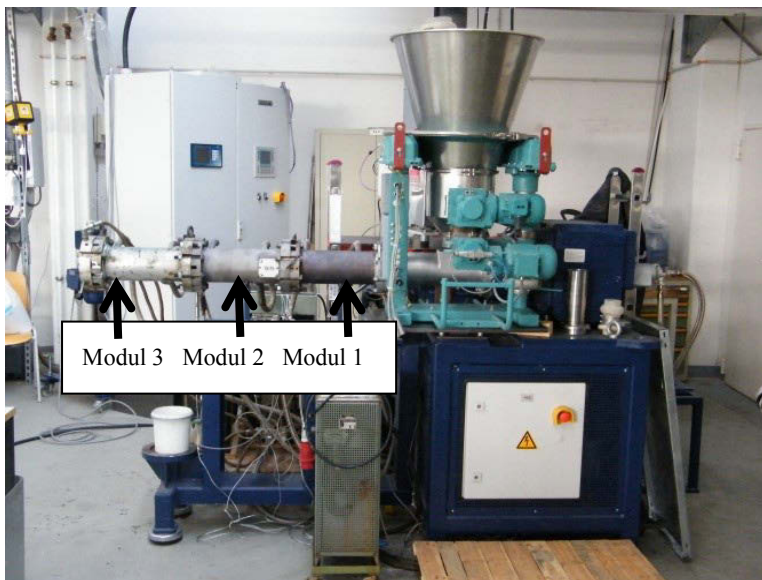


Abbildung 26: Planetwalzenextruder dreimoduliger Aufbau

3.1.2 Dosierung

Für die Herstellung der Compounds mit unterschiedlichen Gehalten an Ruß ist es wichtig, den Massengewichtsanteil exakt einzuhalten. Dazu wird das gravimetrische Dosierverfahren angewandt. Für die Zufuhr des Polymers wird eine Differenzialdosierwaage, Typ DDW-MD5-FW40/5–50 der Brabender Technologie GmbH & Co. KG, Duisburg, verwendet. Als Dosierorgan für das Granulat kommen Spiralschnecken zum Einsatz.

Der Leitruß, der als feinstes Pulver mit Partikelgrößen im μm -Bereich [93] vorliegt, wird mit einer Differenzialdosierwaage, Typ Multifeed der Schenck Process GmbH, Darmstadt, dosiert. Dosierorgan dieser Differenzialdosierwaage ist eine Doppelschnecke.

Die Zuführung der Materialien in den Einzugsbereich des Planetwalzenextruders erfolgt über einen konischen Trichter. An diesen Trichter wird ein Elektromotor adaptiert, der ihn in Schwingung versetzt, um der Brückenbildung des Rußes vorzubeugen. Der Trichter wird mit einem Deckel verschlossen. In diesen Deckel sind zwei Metallrohre für die Verbindung zu den Dosierern integriert und ein Rechteckrohr mit aufgesetztem Filter zur Entlüftung.

Die Dosierer und die Metallrohre werden mit flexiblen Elastomerbälgen verbunden, damit die Wägeeinrichtungen der Dosierer von den Schwingungen des Trichters entkoppelt sind.

3.1.3 Temperierung

Zur Temperierung der einzelnen Komponenten stehen drei Öl-Temperiergeräte und ein Wasser-Temperiergerät zur Verfügung.

Die Walzenmodule werden mit zwei Öl-Temperiergeräten der Single Temperiertechnik GmbH, Hochdorf, Typ STO-1-24-60-D2 temperiert; ein Öl-Temperiergerät, Typ STO1-9-42-D1 wird für die Temperierung der Zentralspindel verwendet.

Ein weiteres Öl-Temperiergerät, Typ Lauda LTH 350S der Lauda Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG, Lauda-Königshofen, temperiert die Düsenplatte.

Der Füllbereich des Planetwalzenextruders wird mit einem Wasser-Temperiergerät, Typ THN6P der Piovan S.p.a., Venedig (Italien), auf 40°C gekühlt.

3.1.4 Nachfolgeeinrichtung

Das Compound wird durch eine Zweilochdüse mit Lochdurchmessern von jeweils 4 mm zu Strängen geformt, die anschließend durch ein Wasserbad geleitet und mit einem Stranggranulator, Typ ASG-5/1 der Rieter Automatik Apparate-Maschinenbau GmbH, Großostheim, kaltgranuliert werden.

3.1.5 Prozessüberwachung

Für die Prozessüberwachung stehen Druck- und Temperatursensoren, integriert in die Dispergierringe, zur Verfügung. Als weitere wichtige Prozessgröße wird an einem Display der Steuerung des Planetwalzenextruders außer Temperatur und Druck das Spindeldrehmoment angezeigt.

3.1.6 Aufbau der Dosierung

Die Ausgangssituation war die, dass der Planetwalzenextruder mit drei Modulen ausgerüstet war. Die beiden gravimetrischen Dosiereinheiten waren vorhanden, mussten aber noch für die Verfahrensaufgabe an dem Planetwalzenextruder platziert werden.

Drei Grundfragen gilt es zunächst zu beantworten:

1. In welcher Reihenfolge soll das Material in den Füllbereich des Planetwalzenextruders dosiert werden?
2. Wo werden am Planetwalzenextruder die Dosierer platziert?
3. Wie wird die Umgebung bestmöglich gegen Kontamination durch den Ruß geschützt?

Im Laufe der Prozessentwicklung gab es drei Umbaumaßnahmen, beschrieben wird die Anordnung, mit denen die Versuche dann durchgeführt werden.

Aufbau

Die Dosierer werden nebeneinander angeordnet. Das Polymer und der Ruß fallen dann auf die Wandung eines konischen Trichters, worauf sie

in den Einfüllbereich des Planetwalzenextruders „gleiten“. So wird der Ruß nicht aufgewirbelt. Um die eingebrachte Luft aus dem System entweichen zu lassen, werden die Abwurfrohre der Dosierer mit einem Filter versehen.

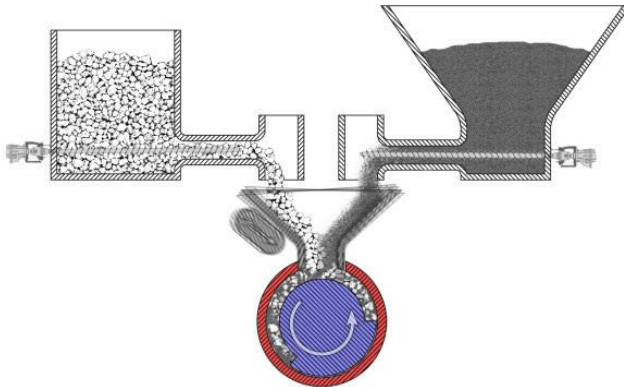


Abbildung 27: Anordnung der Dosierer

Der Trichter wird mit einem Deckel verschlossen, der auch die Funktion hat, die beiden Rohre für die Verbindung zu den Dosierern zu tragen.

Um Brückenbildung von Ruß im Trichter zu vermeiden, wird ein elektrischer Vibrator an der Außenseite angebracht. Damit wird sichergestellt, dass Ruß und Polymer kontinuierlich der Einzugschnecke zugeführt werden kann. Abbildung 28 zeigt den Trichter.



Abbildung 28: Trichter mit Elektrovibrator, Rohren und Entlüftungsrohr



Abbildung 29: Schematische Darstellung des Trichters

Um Kontamination zu vermeiden, wird der Polymerdosierer mit einer Gummimembran verschlossen und die Abwurfrohre der Dosierer mit Gummimuffen gegenseitig entkoppelt und abgedichtet.

3.1.7 Sidefeederaufbau

Ein Sidefeeder ist ein kleiner Extruder, der seitlich an den Planetwalzenextruder angeflanscht wird und den Ruß direkt in die Kunststoffschmelze befördert. Das Verfahrensprinzip des Sidefeeders entspricht einer gleichsinnig drehenden Doppelschnecke.

Im Vorfeld wird untersucht, welchen Massestrom an Ruß der Sidefeeder überhaupt befördern kann. Der Massestrom ist von der Drehzahl des Sidefeeders (max. 60 U/min) abhängig und liegt bei maximal 0,8 kg/h.



Abbildung 30: Sidefeeder



Abbildung 31: Nahaufnahme des Sidefeeders

Damit ist die Konfiguration der Anlagentechnik abgeschlossen und der Aufbau für die durchzuführenden Versuche hinreichend vorbereitet.

3.2 Verwendete Materialien

3.2.1 Polymere

Die untersuchten Polymere sind zwei typische teilkristalline Spritzgießtypen, wie sie im Institut immer wieder zum Einsatz kommen und zu deren Verarbeitung daher Erfahrungen vorliegen.

Bei den meisten Versuchen wird ein Polypropylen (PP) homopolymer, Typ PPH 9020 der Total Petrochemicals A Division of S. A. PetroFina, Brüssel, Belgien verwendet. Dieses PP ist eine leicht fließende Spritzgusstype mit einem Melt Flow Index (MFI) von 25 g/10 min bei 230 °C und einem Prüfungsgewicht von 2,16 kg. Diese Type besitzt eine enge Molmassenverteilung; sie wird aufgrund ihrer Rezepturkonstanz auch als Medizinprodukt verwendet. Die Fließkurven sind in Abbildung 32 dargestellt.

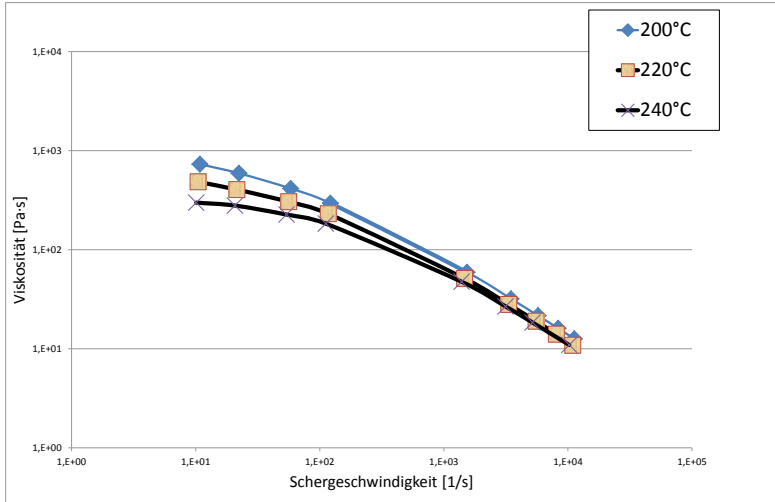


Abbildung 32: Fließkurven des PP bei verschiedenen Temperaturen

Die Versuche zur Bestimmung des Einflusses der Spindanzahl, der Spindelgeometrie und der Temperatur werden mit einem PE-LD, Typ 1922T der SABIC Deutschland GmbH, Düsseldorf, durchgeführt. Dies ist eine leicht fließende Spritzgusstype mit einem MFI von 22 g/10 min bei 190 °C und einem Prüfgewicht von 2,16 kg.

3.2.2 Ruße

Es werden zwei Rußsorten untersucht: ein geperlter Standardleitruß Ensaco 250G und ein Hochleistungsruß Ensaco 350G der TIMCAL, Ltd., Bodio, Schweiz.

Sie haben folgende charakteristischen Eigenschaften:

Eigenschaft	Einheit	Ensaco 250G	Ensaco 350G
BET Nitrogen Surface Area	[m ² /g]	55	750
Schüttdichte	[kg/m ³]	170	135
Oil Absorption Number	[ml/100 g]	190	320
Durchgangswiderstand in HD-PE	[Ω·cm]	10 bei 25 Gew.-%	20 bei 15 Gew.-%

Tabelle 3: Vergleich der Rußsorten Ensaco 250G und 350G [94]

3.3 Herstellung der Probekörper

3.3.1 Spritzgießen

Für die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der spritzgegosse-
nen Platten werden Probekörper mit den Maßen 80 mm × 120 mm und
einer Dicke von 2 mm hergestellt. Als Spritzgießmaschine dient eine
Arburg Allrounder 320S der Arburg GmbH & Co KG, Loßburg, mit
einem Schneckendurchmesser von 30 mm. Die Anspritzung erfolgt
mittels Stangenanguss mit anschließendem Filmanschnitt. Erfasste Pa-
rameter sind: Zykluszeit, maximaler Einspritzdruck, Massepolster und
Dosierzeit.

Die Spritzgießparameter sind:

Temperatur im Zylinder [°C]	5 Zylinderzonen 200 bis 220 °C um jeweils 5 °C aufsteigend
Nachdruck [bar]	Bis zu einem Rußgewichtsanteil von 20 Gew.-% 350 bar, ab 30 Gew.-% 450 bar
Staudruck [bar]	210
Dosierweg [mm]	45
Dekompression [mm]	5
Schneckendrehzahl [U/min]	150
Einspritzgeschwindigkeit [mm/s]	25
Nachdruckzeit [s]	14
Kühlzeit [s]	15
Werkzeugtemperatur [°C]	75

Tabelle 4: Prozessparameter für das Herstellen der Probekörper zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Die Probekörper für die mechanische Prüfung werden mit einer Spritzgießmaschine des Typs KM 130-380 CX, der KraussMaffei Technologies GmbH, München hergestellt.

Temperatur im Zylinder [°C]	5 Zylinderzonen 200 bis 220°C um jeweils 5 °C aufsteigend
Nachdruck [bar]	Bis zu einem Rußgewichtsanteil von 20 Gew.-% 350 bar, ab 30 Gew.-% 450 bar
Staudruck [bar]	210
Dosierweg [mm]	47
Dekompression [mm]	5
Schneckendrehzahl [U/min]	150
Einspritzgeschwindigkeit [mm/s]	25
Nachdruckzeit [s]	18
Kühlzeit [s]	15
Werkzeugtemperatur [°C]	75

Tabelle 5: Prozessparameter für das Herstellen der Zugprüfkörper

Vor jedem Rezepturwechsel wird die Spritzeinheit zunächst mit dem zu verarbeitenden Material gereinigt. Dabei wird die Schnecke der Dosiereinheit zunächst voll aufdosiert und anschließend wieder ausgespritzt. Dieses Vorgehen wird zehnmal wiederholt, sodass der Zylinder mit mindestens einem Kilogramm Material gespült worden ist.

3.3.2 Plattenpressen

Die Herstellung gepresster Platten soll im Rahmen der Untersuchung Vergleichszwecken zum Verfahren des Spritzgießens dienen (siehe Abschnitt 1.3). Die Probekörper für das Verfahren des Plattenpressens haben die Maße 158 mm × 187,5 mm × 2 mm. Die gepressten Platten werden auf einer Tischpresse, Typ Polystat 200 der Firma Schwabenthan, Berlin, hergestellt.

Bei dieser Presse können Temperatur, Pressdruck und Presszeit eingestellt werden.



Abbildung 33: Plattenpresse und Werkzeug

Die Parameter für das Pressen werden in Rahmen einer Masterstudienarbeit [13] festgelegt und sind:

Presszeit	15 Minuten
Temperatur der Presse	240 °C
Druck der Presse	60 bar

Tabelle 6: Prozessparameter für das Verfahren des Plattenpressens

3.4 Beschreibung des Messverfahrens zur Bestimmung der Leitfähigkeit

Die Messung des elektrischen Widerstands wird in Anlehnung an die von [30] beschriebene Methode „Widerstandsmessung zwischen Stöpseln“ durchgeführt. Dabei wird der elektrische Widerstand zwischen zwei runden Kupferstiften, die im Abstand von 25 mm in den Probekörper eingebracht sind, gemessen. Dies ist nach [30] „der resultierende

Widerstand aus dem inneren Widerstand und dem Widerstand an der Oberfläche“.

Auf dieses Verfahren wird zurückgegriffen, damit die unmittelbare Vergleichbarkeit von spritzgegossenen Platten und gepressten Platten sichergestellt ist.

Bekanntermaßen tritt an spritzgegossenen Probekörpern vor allem im Oberflächenbereich eine Füllstoffverarmung auf, die zu höheren Widerstandswerten an der Oberfläche führt [7, 30]. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist die Reproduzierbarkeit der Mess-ergebnisse.

Probenvorbereitung

Zunächst werden die Probekörper für 24 Stunden unter Normklima gelagert. Sowohl die gepressten als auch die spritzgegossenen Proben werden dann auf einer Ständerbohrmaschine und einer aufgelegten Bohrschablone gebohrt. Dies sichert die exakte Positionierung der Löcher bei allen Proben. Der Messabstand der Kupferstifte beträgt 25 mm. Bei der spritzgegossenen Platte werden die Kupferstifte auf die Länge und Breite bezogen mittig angebracht.

Danach werden die auf Länge (ca. 15 mm) geschnittenen Kupferelektroden (Durchmesser 2,65 mm) mit einem Hammerschlag eingepresst und anschließend wird überprüft, ob die Stifte die Probekörper auch vollständig durchdringen. Das stellt sicher, dass eine „saubere“ Kontaktierung zustande gekommen ist. Da die Löcher auf Untermaß (2,5 mm) gebohrt sind, erzeugt das Eindringen der Elektroden eine Presspassung. Die Kupferelektroden stammen aus Kabelmaterial mit einem 6 mm² großen Kupferstrang (Durchmesser 2,65 mm).

Nach Vorbereitung der Proben einer Versuchsreihe werden diese auf eine isolierende Unterlage gelegt und der Widerstand zwischen den Kupferstiften eine Minute nach Anlegen der Spannung (100 V) protokolliert. Als Messgerät dient für Widerstandswerte von 10⁰ bis 10⁶ Ω ein geeichtes Multimeter, Typ Metrahit Iso Multimeter der Gossen Metrawatt GmbH, Nürnberg.

Bei höheren Widerständen wird ein Terraohmmeter, Typ TO3 der Fischer GmbH & Co. Industrie und Labortechnik KG, Mittenwalde, verwendet.

Zu erwähnen ist aber, dass diese vergleichende Messmethode keine spezifischen Messwerte liefert, was die unmittelbare Vergleichbarkeit zu den genormten Messverfahren einschränkt.



Abbildung 34: Messvorrichtung zur Ermittlung des Widerstands an einer spritzgegossenen Platte



Abbildung 35: Kontaktierung der Kupferstifte mit Krokodilklemmen

3.5 Statistische Auswertemethode

Die Auswertung der Messwerte zur elektrischen Leitfähigkeit erfolgt nach den Vorgaben der DIN 53 598 [32] „Statistische Auswertung an Stichproben mit Beispielen aus der Elastomer- und Kunststoffprüfung“. Das Ziel einer Prüfung sind Aussagen zu der mittleren Lage und der Streuung einer Messreihe. In [32] steht in „Beispiel 3“, dass die Einzelwerte bei der Bestimmung des elektrischen Widerstands einer „lg-normalen“ Verteilung folgen.

Deshalb werden die statistischen Kennzahlen über die Logarithmen der Einzelwerte x_i ermittelt. Die Norm empfiehlt, die Widerstandswerte zu transformieren, um zu einer überschaubaren Größenordnung der Streuung zu kommen. Angegeben werden nach DIN 53 598 in Unterkapitel 4.2 C [32] der Mittelwert mit seinem Vertrauensbereich für das festgelegte Vertrauensniveau $1 - \alpha = 0,95$ als „Intervallschätzung“ $\bar{X} \pm W; n$

Abbildung 36 soll den Unterschied zeigen zwischen einer Messreihe, bei der die Messwerte nach [32] transformiert werden (rechts) und einer

Messreihe ohne transformierte Werte (links) mit Mittelwert und Standardabweichung.

Da die Messwerte sehr großen Streubereichen unterliegen, kann die Standardabweichung sogar größer sein als der resultierende Mittelwert (linker Balken). Der Balken rechts zeigt die Auswertung mit dem transformierten Mittelwert und den Fehlerbalken für den 95-prozentigen Vertrauensbereich.

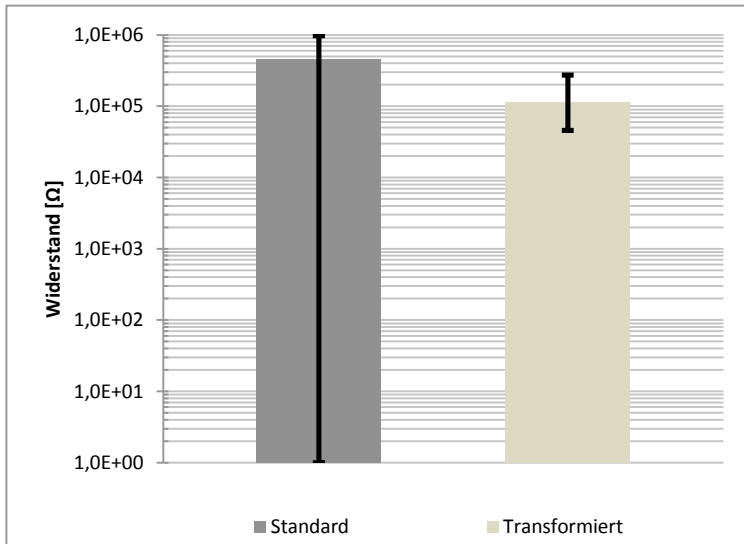


Abbildung 36: Vergleich der Auswerteverfahren

Es zeigt sich, dass die Fehlerbalken vor allem bei der Messung von Widerständen sehr großen Streubereichen unterliegen. Damit eine definierte Leitfähigkeit eingestellt werden kann, ist das Compoundieren eine der höchsten Anforderungen, die an Schneckenmaschinen gestellt werden [95]. Typische Streubereiche für den Durchgangswiderstand zeigt Abbildung 37.

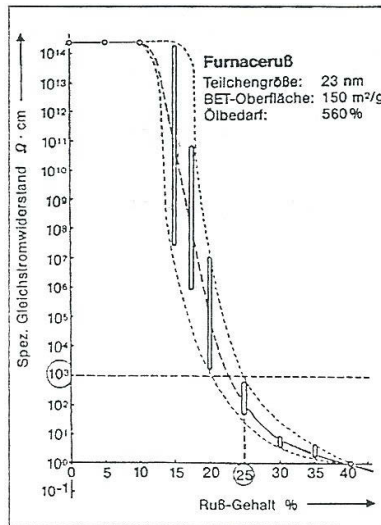


Abbildung 37: Streubereiche des Durchgangswiderstands in Abhängigkeit der Rußkonzentration [95]

Für die Messungen an Spritzgießplatten werden jeweils 15 Probekörper einer Rezeptur hergestellt, zur Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit im Verfahren des Plattenpressens zwei Platten mit jeweils sechs Messpunkten.

3.6 Kontrolle des Gehaltes an Ruß

Für die Erstellung der Perkolationskurven ist es wichtig, dass die an den Dosierern eingestellten Masseanteile exakt eingehalten werden. Zur Kontrolle werden Proben des extrudierten Stranges zu Beginn, in der Mitte und am Schluss des Herstellens einer Charge entnommen.

Diese werden in einem Muffelofen, Typ M 110 der Heraeus Instruments GmbH, Hanau, bei 450 °C für 90 Minuten verascht. Bei diesem Verfahren verdampft das Polymer, und als Rückstand bleibt nur der Ruß. Anhand der Gewichts Differenz kann der Massenanteil an Ruß berechnet werden.

Gewogen werden die Proben mit einer Feinwaage, Typ MC 210P der Sartorius AG, Göttingen.

3.7 DSC-Messung

Um den Kristallisationsgrad der rußgefüllten Proben zu beurteilen, ist es wichtig, die aufzuwendende Wärmemenge zu kennen. Dabei bedient man sich der Differential Scanning Calorimetry (DSC). Damit wird die Wärmemenge bestimmt, die bei einer physikalischen oder einer chemischen Umwandlung eines Stoffes aufgenommen oder abgegeben wird.

Die DSC-Messungen werden im Rahmen eines Masterforschungsprojektes [96] an einem DSC-Messgerät, Typ 200 der Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, durchgeführt. Untersucht werden ausgewählte Granulat-, spritzgegossene und gepresste Plattenproben. Die Probenstücke werden mit einer Lochzange in der Probenmitte entnommen. Die Heizrate beträgt 10 K/min. Die Messungen finden nicht unter Schutzatmosphäre statt.

3.8 Mechanische Eigenschaften

Um den Einfluss des Rußes auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen, werden Probekörper im Spritzgießverfahren hergestellt.

3.8.1 Kerbschlagzähigkeit

Die Kerbschlagzähigkeit wird in Abhängigkeit vom Rußgehalt kongruent zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit ermittelt. Untersucht wird das Compound des einmoduligen Aufbaus. Für die Untersuchung der Kerbschlagzähigkeit werden jeweils zehn Probekörper nach DIN 179-1 hergestellt.

3.8.2 Zugprüfung

Der Einfluss des Gehaltes an Ruß wird an spritzgegossenen Zugprobekörpern, Typ I nach DIN 527-1, untersucht.

Die Probekörper werden mit einem Gehalt an Ruß von 5 bis 20 Gew.-% mit dem Verfahren des Spritzgießens hergestellt. Ermittelt werden an einer Zwick Universalprüfmaschine Elastizitätsmodul, Zugfestigkeit, Zugdehnung, Bruchfestigkeit und Bruchdehnung.

Die Probekörper (jeweils 10 Stück) werden mit dem Compound hergestellt, das aus dem Planetwalzenextruder des dreimoduligen Aufbaus stammt.

3.9 Mikroskopieverfahren

Lichtmikroskop

Für die Aufnahmen mittels Lichtmikroskop werden Dünnschnitte von ca. 1 µm Dicke hergestellt und mit Öl auf einem Objektträger fixiert.

Für die Mikroskopie wird ein Lichtmikroskop, Typ eclipse 600D der Nikon GmbH, Düsseldorf, und ein Digitalmikroskop, Typ VHX2000 der Keyence Deutschland GmbH, Neu-Isenburg, verwendet.

Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Aus den zu untersuchenden Proben werden zwischen den Kontaktstellen der Kupferstifte kleine Probenstücke herausgesägt. Mittels Ultramikrotom werden davon Dünnschnitte mit einer Dicke von ca. 60 nm bei -40 °C hergestellt. An einem Transmissionselektronenmikroskop, Typ EM-10 der Carl Zeiss AG, Oberkochen, werden Aufnahmen der Dünnschnitte mit 4000-, 10.000- und 20.000-facher Vergrößerung gemacht.

Polarisationsmikroskop

Die Aufnahmen für die Untersuchung der Sphärolithstruktur des Polypropylens werden an einem Polarisationsmikroskop, Typ MX9000 der Meiji Techno Co., Ltd., Japan, durchgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Gliederung dieses Kapitels orientiert sich an der jeweiligen Konfiguration des Planetwalzenextruders, also den drei unterschiedlichen Modulaufbauten. Damit soll der Überlegung Rechnung getragen werden, dass je nach Verfahrenslänge unterschiedliche Durchmischungsgrade von Ruß und Polymer hergestellt werden können.

Zu Beginn eines Unterkapitels werden jeweils die Vorüberlegung und die Randbedingungen des Versuchs beschrieben.

Diese beinhalten jeweils die Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit und der morphologischen Eigenschaften.

4.1 Einmoduliger Aufbau – Grundlagenuntersuchung

Die Konfiguration des einmoduligen Aufbaus wird gewählt, um folgende Größen zu untersuchen: Einfluss

- des spezifischen mechanischen Energieeintrages auf die elektrische Leitfähigkeit der hergestellten Proben,
- von Planetspindanzahl, Planetspindeltyp und Verarbeitungstemperatur auf die elektrische Leitfähigkeit der hergestellten Proben.

Die gewonnenen Daten sind Grundlage für die weiteren Versuche zur Erstellung der Perkulationskurven für die einzelnen Versuchsaufbauten.

4.1.1 Einfluss des spezifischen mechanischen Energieeintrages auf die elektrische Leitfähigkeit

Der spezifische mechanische Energieeintrag ($E_{\text{spez.}}$) ist in der Extrusion ein Maß für die Mischgüte. Abschnitt 2.2.8 beschreibt, dass die Wirkung des Rußes von der Dispergierung in der Polymermatrix abhängt. Es liegt daher nahe, diese Zielgröße in Abhängigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit zu untersuchen. Der spezifische mechanische Energieeintrag

gibt an, wie viel mechanische Energie in ein Kilogramm Material eingebracht wurde.

Der Planetwalzenextruder gehört zu den Extrudern mit einer angetriebenen Welle. Berechnet wird der spezifische mechanische Energieeintrag bei einem Planetwalzenextruder anhand des angezeigten Spindeldrehmomentes und dem vorgegebenem Massedurchsatz analog eines Einschneckenextruders mit der Formel:

$$E_{spez.} = \frac{Md \cdot \omega}{60 \cdot \dot{m} \cdot 1000} \left[\frac{kWh}{kg} \right] \quad \text{Formel 6}$$

Mit:

$E_{spez.}$ = spezifischer mechanischer Energieeintrag $\left[\frac{kWh}{kg} \right]$

Md = Drehmoment an der Zentralspindel des Planetwalzenextruders [Nm]

ω = Winkelgeschwindigkeit = $2 \cdot \pi \cdot n$

n = Drehzahl in $[\text{min}^{-1}]$

\dot{m} = Massedurchsatz in $\left[\frac{kg}{h} \right]$

Der spezifische mechanische Energieeintrag wird durch die Änderung der Drehzahl des Planetwalzenextruders variiert. Dazu werden Compounds mit Gehalten an Ruß von 10, 20, 30 und 40 Gew.-% hergestellt. Gemessen wird der elektrische Widerstand an Proben, die mit dem Verfahren des Plattenpressens und des Spritzgießens hergestellt werden. Anhand des gemessenen Drehmomentes an der Zentralspindel, vorgegebenem Massedurchsatz von Ruß und Polymer und der Drehzahl der Zentralspindel wird nach Formel 6 der spezifische mechanische Energieeintrag berechnet.

Beim Planetwalzenextruder wird die Energie für das Aufschmelzen von Kunststoff hauptsächlich über die temperierten Walzenzyylinder zugeführt. Der Anteil an mechanisch eingebrachter Energie ist im Vergleich zu anderen Extrudertypen gering.

Der Versuchsplan hat folgende Randbedingungen

- Planetwalzenextruder, einmoduliger Aufbau und Standardbestückung.²⁰
- Der Massedurchsatz für den jeweiligen Gehalt an Ruß wird konstant gehalten, die Drehzahl jedoch variiert.
- Untersucht werden unterschiedliche Drehzahlen, also unterschiedliche Einträge an mechanischer Energie.
- Damit die tatsächlich eingebrachte spezifische mechanische Energie berücksichtigt werden kann, wird vom gemessenen Drehmoment das Leerlaufdrehmoment²¹ abgezogen.
- Herstellung von Probekörpern mit dem Verfahren des Spritzgießens und des Plattenpressens.

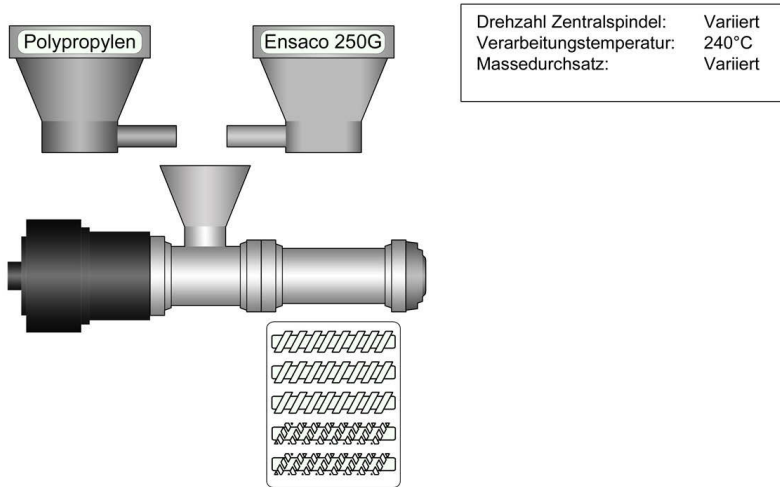


Abbildung 38: Aufbau Planetwalzenextruder zur Untersuchung des spezifischen mechanischen Energieeintrages

²⁰ Drei Standardspindeln, Länge 399 mm und zwei Noppenspindeln, Länge 370 mm

²¹ Für den Antrieb von Zentral- und Planetspindeln ohne Materialzuführung

Im Rahmen der Versuchsreihe sollen folgende Fragen geklärt werden

- Inwieweit beeinflusst der spezifische mechanische Energieeintrag die elektrische Leitfähigkeit?
- Wirkt sich der spezifische mechanische Energieeintrag sowohl auf die spritzgegossenen als auch auf die gepressten Probekörper aus?

Tabelle 10 (siehe Anhang) zeigt den aufgestellten Versuchsplan.

4.1.1.1 Einfluss des spezifischen mechanischen Energieeintrages bei 10 Gew.-% Rußgehalt

Auf Basis eines Rußanteiles von 10 Gew.-% wird jeweils ein Compound mit einem niedrigen und einem höheren spezifischen Energieeintrag hergestellt.

Abbildung 39 zeigt, dass mit steigendem spezifischem mechanischem Energieeintrag die gemessenen elektrischen Widerstände sowohl beim Spritzgieß- als auch beim Pressverfahren zunehmen.

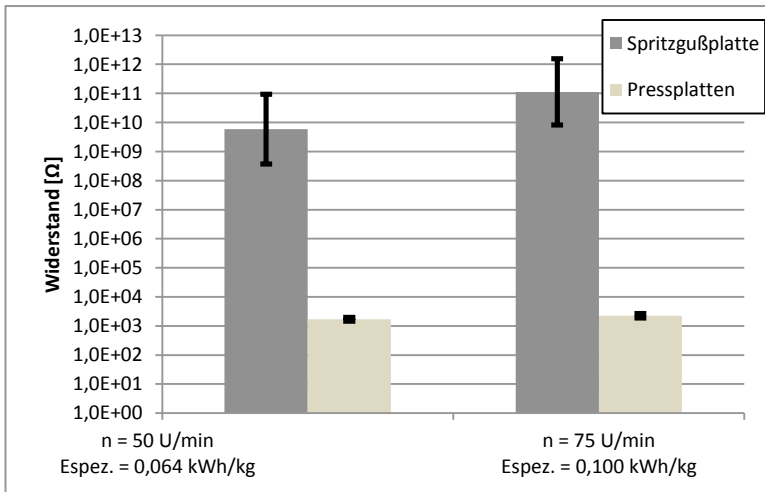


Abbildung 39: Gemessener Widerstand in Abhängigkeit vom spezifischen mechanischen Energieeintrag bei 10 Gew.-% Ruß

Bei den spritzgegossenen Platten ist im Mittel ein Unterschied von zwei Größenordnungen (10^9 zu $10^{11} \Omega$) beim Widerstand festzustellen.

Bei den gepressten Platten verbleibt der gemessene Widerstand innerhalb einer Größenordnung ($10^3 \Omega$). Der Unterschied ist mit 1,63 E3 bei dem niedrigen und 2,24 E3 Ω bei dem höheren spezifischen mechanischen Energieeintrag geringer.

Diskussion

Die gepressten Platten können aufgrund der Agglomeration der Rußpartikel (siehe Abschnitt 2.2.5) in der Schmelze leitfähige Pfade ausbilden, während die Rußpartikel in den spritzgegossenen Platten größtenteils isoliert in der Polymermatrix vorliegen. Außerdem kann das Verdrängen der Rußpartikel in die amorphen Bereiche in Folge langsameren Abkühlens beim Plattenpressens die Bildung leitfähiger Pfade unterstützen.

Ein höherer spezifischer mechanischer Energieeintrag führt sowohl bei den gepressten als auch bei den spritzgegossenen Platten zu einer geringeren elektrischen Leitfähigkeit. Der Einfluss des spezifischen mechanischen Energieeintrages ist bei den spritzgegossenen Platten ausgeprägter als bei den gepressten Platten.

4.1.1.2 Einfluss des spezifischen mechanischen Energieeintrages bei 20 Gew.-% Rußgehalt

Die Compounds mit 20 Gew.-% Ruß werden mit vier unterschiedlichen Drehzahlen des Planetwalzenextruders (25 bis 100 U/min) hergestellt.

In Abbildung 40 ist zu erkennen, dass die Widerstandswerte für die gespritzten und gepressten Probekörper im Bereich $10^2 \Omega$ liegen. Die spritzgegossenen Probekörper haben geringfügig höhere Widerstandswerte als die gepressten.

Bei den spritzgegossenen Probekörpern gibt es einen Zusammenhang zwischen dem spezifischen mechanischen Energieeintrag und den gemessenen Widerständen: je höher die Drehzahl bzw. der spezifische mechanische Energieeintrag, umso höher der ermittelte Widerstand.

Bei den gepressten Platten ist kein Unterschied zu erkennen. Die Widerstandswerte liegen im Bereich $10^2 \Omega$, und auch die Fehlerbalken überschneiden sich.

Anhand dieser Ergebnisse können folgende Schlüsse gezogen werden:

- Je höher der Gehalt an Ruß, desto geringer ist der Unterschied der Widerstandswerte zwischen gepressten und spritzgegossenen Probekörpern.
- Bei den gepressten Probekörpern kann kein Einfluss des spezifischen mechanischen Energieeintrages festgestellt werden.
- Bei den spritzgegossenen Proben begünstigt ein niedriger spezifischer mechanischer Energieeintrag die Beibehaltung der Rußstruktur.

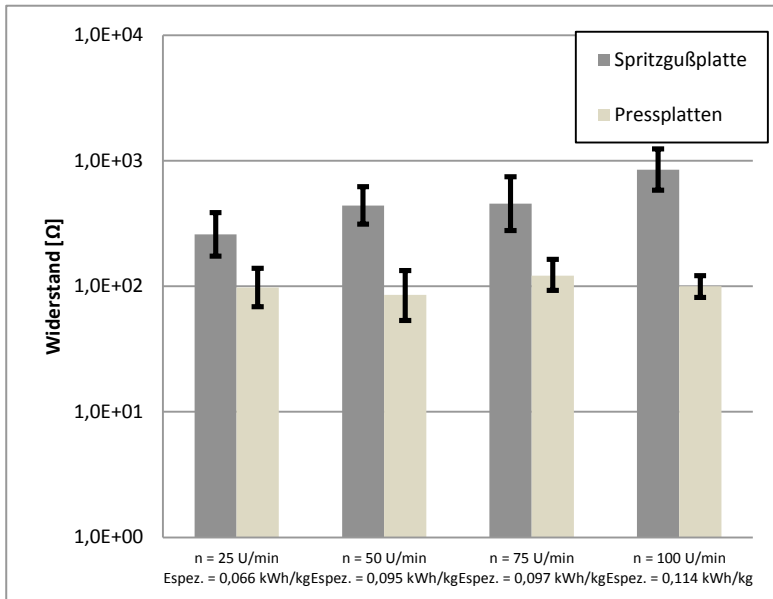


Abbildung 40: Gemessener Widerstand in Abhängigkeit vom spezifischen mechanischen Energieeintrag bei 20 Gew.-% Ruß

4.1.1.3 Einfluss der spezifischen mechanischen Energieeintrages bei 30 Gew.-% Rußgehalt

Es werden Compounds mit 30 Gew.-% Ruß bei Drehzahlen von 25, 50, 75, 100 und 125 U/min hergestellt.

Die Ergebnisse der Proben mit 30 Gew.-% in Abbildung 41 zeigen, dass bei den im Spritzgießverfahren hergestellten Proben der gemessene Widerstand mit steigendem spezifischem mechanischem Energieeintrag zunimmt.

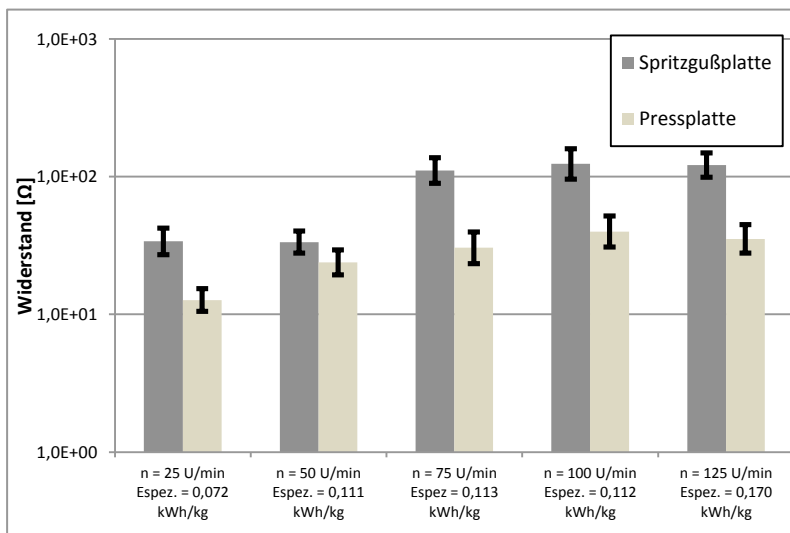


Abbildung 41: Gemessener Widerstand in Abhängigkeit vom spezifischen mechanischen Energieeintrag bei 30 Gew.-% Ruß

Die Unterschiede der Widerstandswerte zwischen spritzgegossenen und gepressten Platten verringern sich mit steigendem Gehalt an Ruß. Im Vergleich zu den Compounds mit 20 Gew.-% verbessert sich die elektrische Leitfähigkeit um eine Größenordnung; es werden Widerstände in der Größenordnung $10^1 \Omega$ gemessen.

4.1.1.4 Einfluss der spezifischen mechanischen Energieeintrages bei 40 Gew.-% Rußgehalt

Bei den Proben mit 40 Gew.-% Ruß, hergestellt mit vier unterschiedlichen Drehzahlen, lässt sich weder bei den spritzgegossenen noch bei den gepressten Proben ein Trend feststellen. Die Unterschiede zwischen den gepressten und den gespritzten Proben sind marginal. Es werden Widerstände im Bereich von $10^0 \Omega$ gemessen.

Erklärung

In den Compounds ist bereits so viel Ruß enthalten, dass die Änderung des spezifischen mechanischen Energieeintrages die Leitfähigkeit nicht mehr beeinflusst. Die Polymermatrix dient praktisch nur noch als Bindemittel für den Ruß.

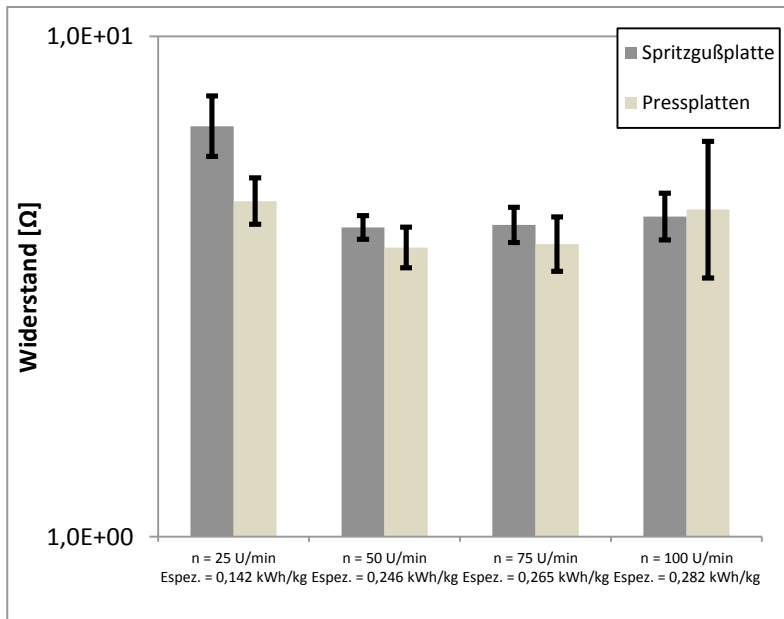


Abbildung 42: Gemessener Widerstand in Abhängigkeit vom spezifischen mechanischen Energieeintrag bei 40 Gew.-% Ruß

4.1.1.5 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse zum spezifischen mechanischen Energieeintrag

Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die elektrische Leitfähigkeit spritzgegossener Platten beim einmoduligen Aufbau von der in das Compound eingebrachten spezifischen mechanischen Energie abhängt.

Um eine gute elektrische Leitfähigkeit zu erzielen, ist ein möglichst geringer spezifischer mechanischer Energieeintrag notwendig. Spritzgegossene Proben reagieren empfindlicher auf die Änderung der eingebrachten spezifischen mechanischen Energie als gepresste Proben. Je größer der zuvor in das Compound eingebrachte spezifische mechanische Energieeintrag ist, umso mehr werden die Strukturen des Rußes abgebaut, und umso niedriger ist die gemessene elektrische Leitfähigkeit der Probekörper.

Die gepressten Proben mit einem Rußgehalt von 10 und 30 Gew.-% lassen die Tendenz erkennen, dass eine höhere eingebrachte spezifische mechanische Energie zu höheren Werten des Widerstands führt.

Beim Verfahren des Plattenpressens scheint aber aufgrund der Agglomeration der Rußpartikel und der Verdrängungsprozess der Rußpartikel in die amorphen Bereiche die eingebrachte spezifische mechanische Energie eine geringere Auswirkung auf die elektrische Leitfähigkeit zu haben. Die Agglomeration der Rußpartikel kompensiert eine vorherige Zerkleinerung der Rußpartikel.

4.1.2 Einfluss der Spindelanzahl, -geometrie und Verarbeitungstemperatur auf die elektrische Leitfähigkeit

Die Planetenspindeln sind in Abschnitt 2.4.1 beschrieben. Die Anzahl (drei Stück und sechs Stück), der Planetenspindeltyp (Standardspindel, Noppenspindel, Transport- und Trocknungsspindel) und das Temperaturniveau werden in einem vollfaktoriellen Versuchsplan mit dem in 3.2.1 vorgestellten PE-LD untersucht (vgl. Versuchsplan in Tabelle 9 im Anhang).

Die Randbedingungen:

- einmoduliger Aufbau,
- die Polymermatrix Polyethylen, der Ruß Ensaco 250G,

- Drehzahl der Zentralspindel 50 U/min,
- Durchsatz 8 kg/h Polymer und 2 kg/h Ruß bei der 20 Gew.-%-Füllung und 3,43 kg/h Ruß beim dem Compound mit 30 Gew.-% Ruß,
- Herstellung von spritzgegossenen (20 Gew.-% und 30 Gew.-% Ruß) und gepressten Probekörpern (20 Gew.-% Ruß).

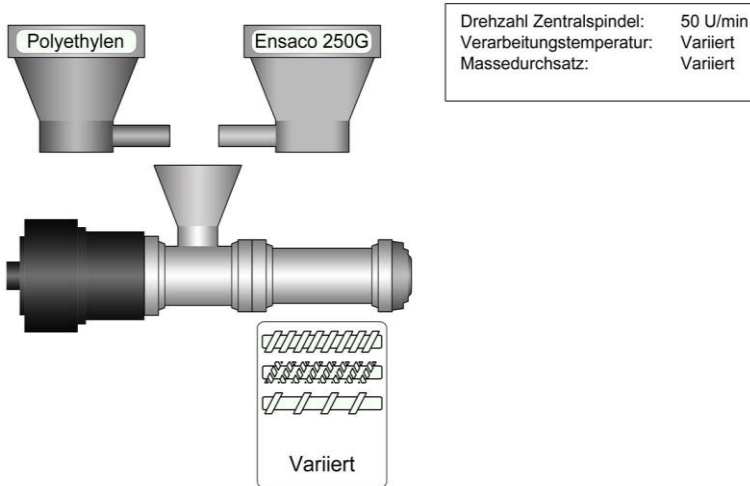


Abbildung 43: Aufbau Planetwalzenextruder für die Untersuchung von Planetspindeltyp, Anzahl und Verarbeitungstemperatur

4.1.2.1 Ergebnisse zur elektrischen Leitfähigkeit spritzgegossener Platten

Abbildung 44 und Abbildung 45 stellen die Ergebnisse der statistischen Auswertung spritzgegossener Platten als Mittelwerte des logarithmierten elektrischen Widerstands dar. Dabei gilt: je größer der Unterschied der aufgetragenen Mittelwerte, desto größer der Einfluss des jeweiligen Faktors auf die elektrische Leitfähigkeit. Unabhängig vom Rußgehalt (20 oder 30 Gew.-%) zeigen die Faktoren annähernd die gleichen Resultate.

- Eine höhere Verarbeitungstemperatur hat einen sehr geringen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit (verbessert geringfügig 30 Gew.-% Ruß bzw. gar nicht 20 Gew.-% Ruß).
- Die Anzahl der Planetspindeln hat den größten Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit; mehr Spindeln führen zu einer geringeren elektrischen Leitfähigkeit.
- Noppenspindeln führen zu einer geringfügig besseren elektrischen Leitfähigkeit als Standardspindeln; TT2-Spindeln führen zu den höchsten gemessenen Widerständen.

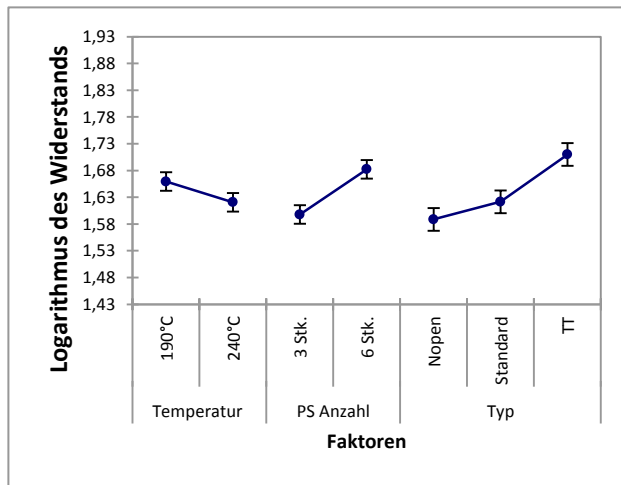


Abbildung 44: Mittelwerte der Faktoren spritzgegossener Platten mit einem Rußgehalt von 30 Gew.-%

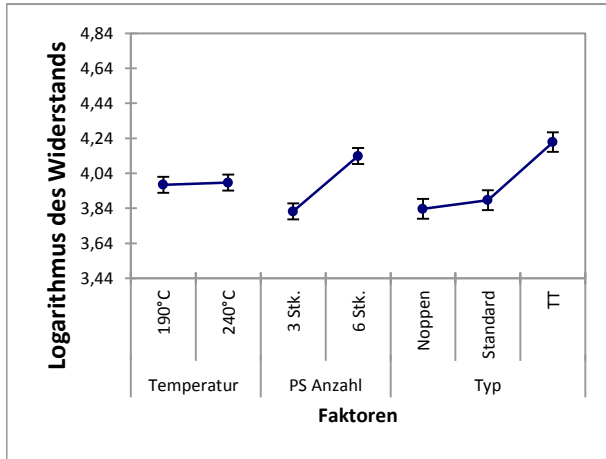


Abbildung 45: Mittelwerte der Faktoren spritzgeessener Platten mit einem Rußgehalt von 20 Gew.-%

Einfluss der Temperatur

Es überrascht zunächst, dass die Verarbeitungstemperatur den geringsten Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit hat. Die Tendenz der Temperatur kann aber folgendermaßen erklärt werden: Ein höheres Temperaturniveau führt insbesondere bei einem Planetwalzenextruder, der die Hauptenergie zum Aufschmelzen der Granulatkörner über die beheizten Walzenzylinder in den Kunststoff einbringt, dazu, dass diese früher aufschmelzen. Dies führt zu zwei Effekten: Das Granulat schmilzt früher auf, somit wird der Bereich der Feststoff-Beanspruchung verkürzt (vergleiche Modell in 5.2). Weiterhin führt ein Absenken der Viskosität des Kunststoffs dazu, dass die Rußpartikel bei den Auswalsvorgängen der Planetenspindeln weniger geschert werden.

Nicht aufgeschmolzene Granulatkörner beschädigen die Strukturen des Rußes.

Weiterhin sinkt durch die höhere Verarbeitungstemperatur die Viskosität der Schmelze und somit die Schubspannung,²² die auf die Rußpartikel wirkt.

²² Schubspannung führt zur Zerkleinerung der Rußpartikel

Einfluss der Spindelanzahl

Je weniger Planetenspindeln in dem Planetwalzenextruder montiert sind, desto geringer ist die austauschende Fläche und die Anzahl der Überrollvorgänge. Die Rußpartikel werden somit weniger mechanisch beansprucht und die Struktur des Rußes bleibt besser erhalten.

Beim weiteren Verarbeiten auf der Spritzgießmaschine werden aber die Rußpartikel während des erneuten Aufschmelzens und Einspritzens in die Kavität weiter zerkleinert.

Es ist davon auszugehen, dass für das Verarbeiten auf der Spritzgießmaschine eine möglichst geringe Vorschädigung und weniger intensiven Dispergierung der Rußpartikel zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit führt.

Einfluss des Spindeltyps

Es überrascht zunächst, dass die eigentlich scherintensiveren Noppenspindeln am besten für die elektrische Leitfähigkeit geeignet sind. Der Unterschied zu den Standardspindeln ist marginal. Im Vorfeld war außerdem zu erwarten, dass die TT2-Spindeln aufgrund ihrer fehlenden Verzahnung weniger Scherung in das Material einbringen und somit die Rußpartikel besser erhalten bleiben.

Erfahrungen zum Einfluss des Planetenspindeltyps sind aus der unveröffentlichten Bachelorarbeit von Gerdon [84] bekannt.

Gerdon schreibt, dass das Auswalzverhalten von Noppen und Standardspindel annähernd gleich ist und Noppenspindeln etwas mehr Scherung in die Schmelze einbringen. Er schreibt weiterhin, dass Noppenspindeln für das Aufschmelzen von PE-LD besser geeignet sind als Standardspindeln. Gerdon begründet dies mit der körnigen Form des Kunststoffes: „Da das PE-LD aber als Granulat vorliegt, wird es gut von den Noppenspindeln erfasst und gegen die temperierten Oberflächen gedrückt. Dadurch kann die Wärmeenergie schneller in das Material eindringen und das Material schneller plastifizieren“ [84].

Somit wird bereits zu Beginn des Verfahrensteils die Feststoff-Feststoff-Beanspruchung der Rußpartikel reduziert, also der Bereich der Feststoff-Feststoff-Mischung verkürzt.

Zu den TT2-Spindeln (die zu der geringsten elektrischen Leitfähigkeit führen) schreibt Gerdon, dass sie weniger Scherung in das Material

einbringen, weil die Austauschfläche nach [84] um 40 % geringer ist als die von Standardspindeln.

Die TT2-Spindeln fördern die Granulatkörner schneller zur Düse. Dadurch schmelzen die Granulatkörner später auf, der Bereich der Feststoff-Feststoff-Mischung wird verlängert, aber vermutlich ist die Mischwirkung der TT2-Spindeln bei der Fahrweise mit nur einem Modul zu gering, um die Rußpartikel homogen in den Kunststoff zu dispergieren.

4.1.2.2 Ergebnisse zur elektrischen Leitfähigkeit der gepressten Platten

Abbildung 46 stellt die Faktorenanalyse für gepresste Platten dar. Im Vergleich zu den spritzgegossenen Platten zeigt nur die Anzahl der Planetenspindeln einen signifikanten Einfluss auf die Leitfähigkeit. Bei den gepressten Platten verbessert eine höhere Anzahl an Planetenspindeln die Leitfähigkeit, bei den spritzgegossenen Platten führen mehr Spindeln zu einer geringeren elektrischen Leitfähigkeit.

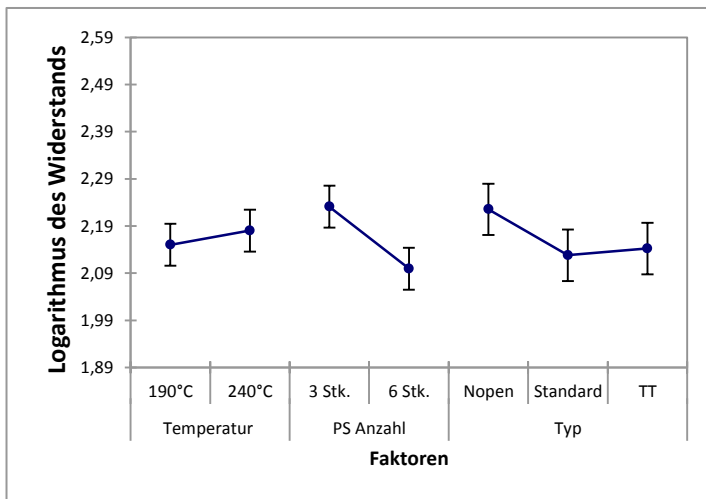


Abbildung 46: Mittelwerte der Faktoren gepresster Platten mit einem Rußgehalt von 20 Gew.-%

Abschnitt 2.4.3 beschreibt, dass mit mehr Spindeln auch mehr dissipierte Energie in das Material eingebracht wird, mehr Überrollvorgänge stattfinden und das Material mehr Scherung erfährt.

Dies lässt den Schluss zu, dass beim Verfahren des Plattenpressens sogar eine feine Ver- und Zerteilung der Rußpartikel förderlich für die elektrische Leitfähigkeit ist. Dafür spricht, dass kleinere Partikel schneller agglomerieren (siehe Abschnitt 2.2.5) und vermutlich auch leichter in die amorphen Bereiche des Polymers verdrängt werden können.

4.1.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion zu Anzahl und Geometrie der Planetenspindeln sowie der Verarbeitungstemperatur

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Anzahl der Planetenspindeln den größten Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit hat. Der Einfluss des Spindeltyps und das Temperaturniveau sind nur tendenziell erkennbar.

Überraschend ist die gegensätzliche Wirkung auf die Verarbeitungsverfahren gepresster und spritzgegossener Platten: Bei spritzgegossenen Platten führt eine geringere Anzahl an Planetenspindeln (drei Stück) zu einer besseren elektrischen Leitfähigkeit. Bei gepressten Platten führt die höhere Anzahl (sechs Stück) zu besserer Leitfähigkeit.

Diskussion

Beim Spritzgießen werden die Rußpartikel durch weitere Schervorgänge beim Aufschmelzen in der Plastifiziereinheit und insbesondere beim Einspritzen unter hohem Druck in die Kavität weiter zerkleinert. Zur Erklärung sind auch energetische Gesichtspunkte zu berücksichtigen: Beim Verarbeiten auf der Spritzgießmaschine wird das Compound erneut aufgeschmolzen und unter hohem Druck in die Werkzeugkavität gespritzt. Die Rußpartikel sind einem höheren Maß an kinetischer Energie ausgesetzt. Dass der spezifische mechanische Energieeintrag in das Compound einen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit hat, zeigt Abschnitt 4.1.1.

Für den zusätzlichen Verarbeitungsschritt des Spritzgießens sollen die Rußpartikel möglichst in ihrer Struktur erhalten bleiben und in das Compound dispergiert sein. Dies ist offensichtlich bei der Versuchs-

durchführung mit drei Spindeln der Fall (höchste Leitfähigkeit bei den spritzgegossenen Platten).

Bei einer höheren Anzahl von Planetenspindeln in einem Walzenmodul, verlängert sich der voll gefüllte Bereich. Auch ist nach Limper [88] bekannt, dass bei mehr Spindeln auch der dissipative Anteil im Material erhöht wird. Es finden mehr Auswalsvorgänge statt. Infolgedessen erfährt das Compound mehrmals eine kurze überhöhte Schubspannung – anders als bei drei montierten Planetenspindeln. Durch die erhöhte Anzahl der Planetenspindeln werden die Rußpartikel weiter zerkleinert und die Struktur des Rußes weiter abgebaut.

Der Umstand, dass beim Verfahren des Spritzgießens drei Planetenspindeln zu besserer elektrischer Leitfähigkeit führen, beim Verfahren des Plattenpressens aber sechs Planetenspindeln, lässt folgende Überlegung zu: Bei einer höheren Anzahl von Planetenspindeln, werden die Rußpartikel mehr zerteilt und sind demzufolge im Compound kleiner. Beim Verfahren des Plattenpressens findet im Schmelzezustand die Agglomeration der Rußpartikel statt, die dann beim Abkühlen in die amorphen Bereiche verdrängt werden.

Sind diese Rußpartikel feiner in der Polymermatrix verteilt, ist die Distanz zwischen den einzelnen Rußpartikeln kürzer. Die Van-der-Waals-Kräfte sind umso stärker, je geringer der Abstand zwischen den Partikeln ist. Bei dem im Vergleich zum Spritzgießen langsameren Abkühlen in der Plattenpresse werden bevorzugt kleinere Partikel in die amorphen Bereiche gedrückt.

Weiterhin ist die Geschwindigkeit der Agglomeration von der Partikelgröße abhängig. Es ist davon auszugehen, dass die Größe der Rußpartikel im Compound bei der Versuchsdurchführung mit 6 Spindeln kleiner ist. Dies beschleunigt die Agglomeration (siehe Abschnitt 2.2.5) und führt somit zu einer besseren elektrischen Leitfähigkeit bei den gepressten, aber nicht bei den spritzgegossenen Platten.

Der Vergleich von gepressten und spritzgegossenen Platten zeigt außerdem, dass Ergebnisse der beiden Verarbeitungsverfahren nicht übertragbar sind. Die Ergebnisse lassen zunächst den Schluss zu, dass kleinere Partikel für das Verfahren des Plattenpressens zu einer besseren Leitfähigkeit führen, wohingegen für das Verfahren des Spritzgießens größere Agglomerate von Vorteil sind.

4.2 Einmoduliger Aufbau

In den Grundlagenuntersuchungen (Unterkapitel 4.1) wird festgestellt, dass die höchste elektrische Leitfähigkeit – bei spritzgegossenen Platten – mit drei Noppenspindeln, hoher Verarbeitungstemperatur und geringem spezifischen mechanischen Energieeintrag erzielt wird.

Für die Erstellung der Perkulationskurven im einmoduligen Aufbau ist der Planetwalzenextruder daher mit drei Noppenspindeln gerüstet. Die Verarbeitungstemperatur wird für die folgenden Versuche auf 240 °C und die Drehzahl der Hauptspindel auf 50 U/min festgelegt.

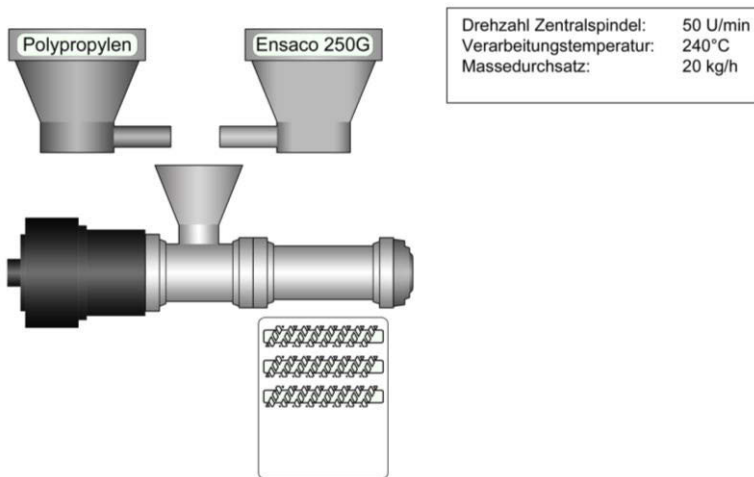


Abbildung 47: Aufbau Planetwalzenextruder zur Untersuchung des einmoduligen Aufbaus

4.2.1 Perkulationskurven beim einmoduligen Aufbau

Abbildung 48 zeigt die Perkulationskurven beim einmoduligen Aufbau. Dabei ist der Widerstand in logarithmischer Skalierung über dem Rußgehalt in Gewichtsprozent aufgetragen. Dargestellt sind jeweils die Perkulationskurven für das Verfahren des Plattenpressens und des Spritzgießens.

Mit den Perkolationskurven soll vor allem eine größere Bandbreite des Rußgehalts betrachtet werden. Entscheidend bei der Betrachtung der Perkolationskurven ist, ab welchem Gehalt an Ruß die Perkolationschwelle erreicht wird.

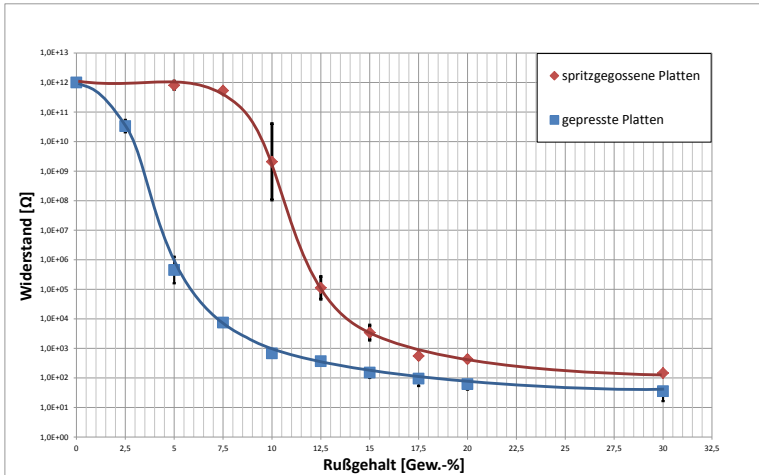


Abbildung 48: Perkolationskurven beim einmoduligen Aufbau

Ohne Zugabe von Ruß haben die Proben einen Widerstand von ca. $10^{12} \Omega$, unabhängig ob sie gepresst oder spritzgegossen sind. Wie bereits in den vorherigen Versuchen festgestellt, haben gepresste Platten eine deutlich bessere elektrische Leitfähigkeit. Bereits ab einem Anteil von 5 Gew.-% zeigt der Ruß seine Wirkung: Der Widerstand liegt dann in der Größenordnung 10^5 bis $10^6 \Omega$. Ab einem Rußgehalt von 7,5 bis 10 Gew.-% haben die gepressten Platten den perkolierten Bereich erreicht; dann fällt der Widerstand nur noch geringfügig ab. Dann wird nur noch ein Widerstand von ca. $10^2 \Omega$ gemessen, der allenfalls noch geringfügig mit höherem Rußgehalt reduziert werden kann. Anhand der Fehlerbalken der gepressten Platten in Abbildung 48 ist zu erkennen, dass die Messwerte deutlich weniger streuen als die der spritzgegossenen Platten.

Bei den spritzgegossenen Compounds wird der elektrische Widerstand erst bei einem Rußgehalt von 10 Gew.-% reduziert ($10^9 \Omega$); er erreicht den überperkolierten Bereich bei einem Rußgehalt von 12,5 bis 15 Gew.-%.

4.2.2 Ergebnisse der Lichtmikroskopie

Für die Lichtmikroskopie werden Dünnschnitte von ca. 1 μm Dicke aus gepressten Platten, spritzgegossenen Platten und vom Granulat des einmoduligen Aufbaus hergestellt (Schnitte einer Dicke von mehr als 1 μm kann das Licht nicht durchdringen). Die Proben haben einen Rußgehalt von 10 und 20 Gew.-%. Die Vergrößerung beträgt das 100- und 200-fache.

Folgende Fragen sollen dabei geklärt werden:

- Ist die Lichtmikroskopie geeignet, die Strukturen des Rußes zu erkennen?
- Können mikroskopische Aufnahmen von Probekörpern Aufschluss geben über die Unterschiede ihrer Herstellungsverfahren?
- Welche Erkenntnisse ergeben sich aus unterschiedlichen Rußgehalten?

Abbildung 49 bis Abbildung 54 zeigen die lichtmikroskopischen Aufnahmen der untersuchten Proben.

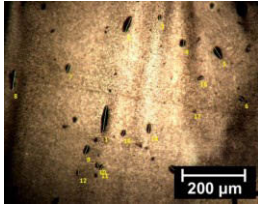


Abbildung 49: Granulat, 10 Gew.-% Ruß (100-fache Vergrößerung)

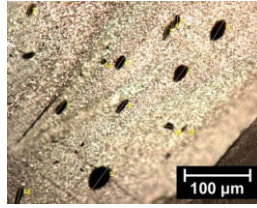


Abbildung 50: Gepresste Platte, 10 Gew.-% Ruß (200-fache Vergrößerung)

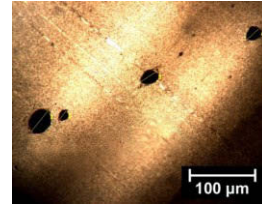


Abbildung 51: Spritzgegossene Platte, 10 Gew.-% Ruß (200-fache Vergrößerung)

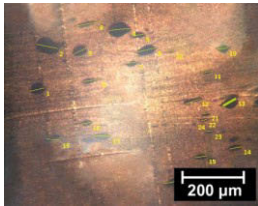


Abbildung 52: Granulat, 20 Gew.-% Ruß (100-fache Vergrößerung)

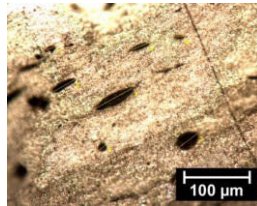


Abbildung 53: Gepresste Platte, 20 Gew.-% Ruß (200-fache Vergrößerung)

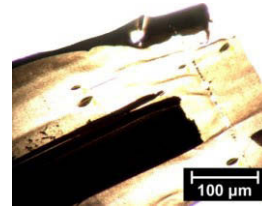


Abbildung 54: Spritzgegossene Platte, 20 Gew.-% Ruß (200-fache Vergrößerung)

In allen Aufnahmen sind sehr große Agglomerate (10 bis 100 µm) zu erkennen. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Rußpartikel entweder beim Compoundieren große Agglomerate bilden oder dass dies sehr große Agglomerate sind, die während des Compoundierens nicht aufgebrochen und nicht dispergiert werden. Diese nicht aufgebrochenen Agglomerate sind im Granulat der gepressten Platte und in der spritzgegossenen Platte sichtbar. Einzelne Aggregate können mit dem Lichtmikroskop nicht dargestellt werden.

Die großen Agglomerate scheinen aber die elektrische Leitfähigkeit nicht negativ zu beeinflussen, da sie auch bei den gepressten Platten, die eine deutlich bessere Leitfähigkeit aufweisen, sichtbar sind.

Ein Unterschied zwischen den Proben mit 10 und 20 Gew.-% konnte mit dem Lichtmikroskop nicht festgestellt werden.

Abbildung 55 bis Abbildung 57 stellen vergrößerte Ausschnitte der Aufnahmen dar. Der Ausschnitt der gepressten Probe scheint eine Struktur

zu zeigen, die auf das leitfähige Netzwerk schließen lässt, wohingegen die Aufnahmen des Granulats und der gespritzten Probe eine feine Verteilung zeigen.

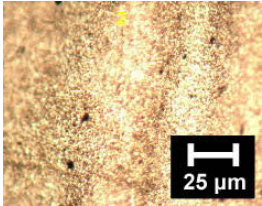


Abbildung 55: Ausschnitt Granulat, 10 Gew.-% Ruß

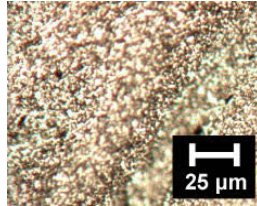


Abbildung 56: Ausschnitt gepresste Platte, 10 Gew.-% Ruß

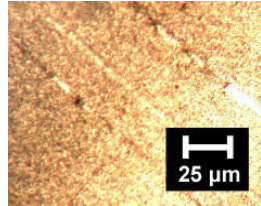


Abbildung 57: Ausschnitt spritzgegossene Platte, 10 Gew.-% Ruß

Zusammenfassend lässt sich festhalten:

- Das Lichtmikroskopierverfahren ist geeignet, um große, nicht aufgebrochene Agglomerate (Cluster) zu erkennen.
- Lichtmikroskopisch können keine Aggregate erkannt werden.
- Lichtmikroskopisch ist kein Unterschied zwischen den Proben mit einem Rußgehalt von 10 Gew.-% und den Proben mit einem Rußgehalt von 20 Gew.-% festzustellen.
- Es ist kein Unterschied zwischen der Granulatprobe und der gespritzten Probe zu erkennen; der Ausschnitt der gepressten Probe zeigt aber netzwerkähnliche Strukturen.

4.2.3 Ergebnisse der TEM-Aufnahmen

Die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit ergibt, dass gepresste Proben eine bessere elektrische Leitfähigkeit haben als spritzgegossene Proben.

Wie bereits beschrieben, agglomerieren die Rußpartikel im Schmelzezustand des Polymers beim Pressvorgang. Einzelne Aggregate können aber lichtmikroskopisch nicht dargestellt werden.

Zur Visualisierung dieses Umstands bedarf es eines Untersuchungsverfahrens mit höherer Auflösung. Das verwendete Transmissionselektro-

nenmikroskop kann Objekte bis zu einer 40.000-fachen Vergrößerung darstellen.

Wiederum werden Dünnschnitte aus spritzgegossenen und aus gepressten Platten sowie des Granulats hergestellt. Die Proben haben alle einen Gehalt an Ruß von 10 Gew.-%. Bei dieser Konzentration unterscheidet sich elektrische Leitfähigkeit der Proben am deutlichsten.

Mit den Proben soll untersucht werden:

- Können Schlüsse von der Struktur auf die elektrische Leitfähigkeit gezogen werden?
- Warum perkolieren die gepressten Platten schon bei einem geringeren Gehalt an Ruß?
- Hält sich der Ruß nur in der amorphen Phase des Polypropylen auf? Oder auch in der kristallinen Phase?

Abbildung 58 bis Abbildung 60 stellen die gepressten und die spritzgegossenen sowie die Granulatproben dar.

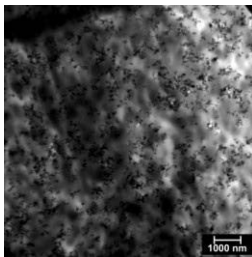


Abbildung 58: Granulat (10.000-fache Vergrößerung)

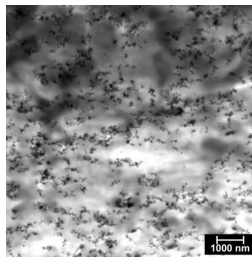


Abbildung 59: Gepresste Platte (10.000-fache Vergrößerung)

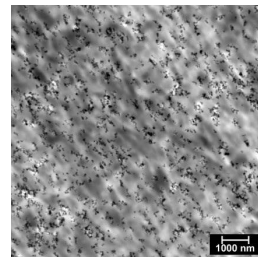


Abbildung 60: Spritzgegossene Platte (10.000-fache Vergrößerung)

Die Aufnahmen zeigen die Rußaggregate deutlich. Sie dienen dazu, einen Rückschluss zu geben, inwieweit sich die Aggregatgröße und -struktur unmittelbar nach dem Compoundieren – also im Granulat und dann im weiteren Verarbeitungsschritt des Spritzgießens oder Plattenpressens – verändert.

Die gepresste Probe zeigt eine inhomogene Verteilung der Rußaggregate und die Ausbildung von leitfähigen Rußpfaden. Da die untersuchte Probe mit einer Leitfähigkeit von $10^3 \Omega$ bereits im überperkolierten Bereich ist, reichen diese Pfade aus, um die PP-Matrix mit ausreichend Ruß zu durchdringen.

Die spritzgegossene Probe zeigt eine homogene Verteilung der Rußaggregate. Das erklärt, warum die untersuchte Probe nicht elektrisch leitfähig ist. Die Rußaggregate liegen isoliert in der PP-Matrix vor.

Die Aufnahme des Granulats zeigt eine Verteilung, die der spritzgegossenen Probe ähnlich ist. In den Aufnahmen sind ausschließlich Aggregate zu erkennen. Größere Agglomerate – in den lichtmikroskopischen Aufnahmen sichtbar – sind nicht zu erkennen. Das aber ist zurückzuführen auf den kleineren Ausschnitt der Dünnschnitte: Dieser Dünnschnitt zeigt einem Bereich der Probe ohne Cluster. Sphärolithstrukturen oder kristalline Bereiche können mit dem Transmissionselektronenmikroskop nicht erkannt werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten

- Das Transmissionselektronenmikroskop eignet sich, die Rußstrukturen in der PP-Matrix zu visualisieren.
- Die Aufnahme der gepressten Platte zeigt die Ausbildung von leitfähigen Pfaden, während die spritzgegossene Probe und die Granulatprobe eine homogenere Rußverteilung aufweisen.
- Sphärolithstrukturen sind in den TEM-Aufnahmen nicht zu erkennen.

4.2.4 Bildanalyse der TEM-Aufnahmen

Die Bildanalyse soll klären, ob die Anzahl und die Größe der Rußpartikel in den Aufnahmen variieren.

Agglomerieren die Rußpartikel beim Verfahren des Plattenpressens, ist davon auszugehen, dass die TEM-Aufnahme weniger Partikel zeigt.

In der spritzgegossenen Probe müssten die kleinsten Rußpartikel vorhanden sein, weil sie durch scherintensives Einspritzen in die Werkzeugkavität zerkleinert werden.

Die Rußpartikel in der Granulatprobe müssten größer sein als die in der spritzgegossenen Probe, weil sie während des Spritzgießens zerkleinert werden.

Mittels Bildanalyse [97] werden anhand der TEM-Aufnahmen die erkannten Rußpartikel gezählt und Flächen auf den Bildern berechnet. Abbildung 62 bis Abbildung 61 zeigen die TEM-Aufnahmen, die Basis für die Auswertung sind (die Aufnahmen sind identisch mit den Abbildung 58 bis Abbildung 60). Markiert sind die auf den Aufnahmen erkannten Rußpartikel.

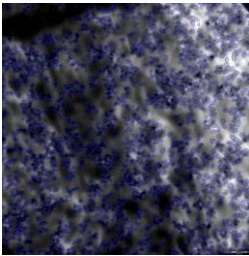


Abbildung 61: Bildmaterial der Granulatprobe

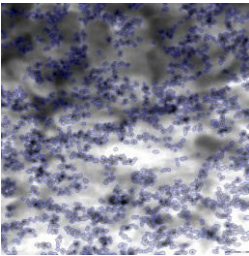


Abbildung 62: Bildmaterial der gepressten Probe

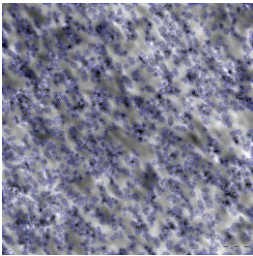


Abbildung 63: Bildmaterial der gespritzten Probe

Die statistische Auswertung ist in Tabelle 7 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Anzahl der Rußpartikel mit 365 in der gepressten Probe geringer ist als die der Granulatprobe mit 623 und die der gespritzten Probe mit 509.

	Granulatprobe	Gepresste Probe	Gespritzte Probe
Partikelanzahl	623	365	509
Mittlere Größe der Partikel	0,048 μm^2	0,079 μm^2	0,067 μm^2

Tabelle 7: Statistische Auswertung des Bildmaterials [97]

Die mittlere Größe der Rußpartikel in der gepressten Probe übersteigt mit $0,079 \mu\text{m}^2$ die Größe der Granulatprobe ($0,048 \mu\text{m}^2$) und der gespritzten Probe ($0,067 \mu\text{m}^2$).

Aufgrund der Agglomeration und der Ausbildung leitfähiger Pfade in der Schmelze war zu erwarten, dass die gepresste Probe zu einer geringeren Partikelanzahl führt.

Nicht zu erwarten war, dass die Anzahl und die mittlere Größe der Agglomerate in der gespritzten Probe – zumindest bei diesen Bildern – sogar geringer sind als in der Granulatprobe. Dieser Umstand weist darauf hin, dass der Ruß bereits im Compound ausreichend verteilt ist und die Struktur des Rußes beim Verfahren des Spritzgießens nicht²³ weiter abgebaut wird.

Es kann daher vermutet werden, dass die geringe elektrische Leitfähigkeit beim Verfahren des Spritzgießens hauptsächlich durch eine Orientierung der Rußpartikel zustande kommt.

4.3 Zweimoduliger Aufbau

Für die zweimodulige Konfiguration des Planetwalzenextruders wird in beide Walzenzylinder die Standardbestückung an Planetenspindeln montiert. Zwischen die beiden Walzenmodule wird ein konischer Dispergiering (34,4–36 mm Durchmesser) gesetzt. Mit diesem Dispergiering erzielt Birr [85] die beste Mischwirkung.

Beim zweimoduligen Aufbau wird der Ruß mittels Sidefeeder (Abschnitt 4.3.2) direkt in die Schmelze dosiert. Der Sidefeeder ist an das zweite Modul angeflanscht. Mit dem zweimoduligen Aufbau wird auch der Ensaco-350G-Ruß (Abschnitt 4.3.5) untersucht, der aufgrund seiner stärker ausgeprägten Struktur zu einer besseren Leitfähigkeit führen sollte.

²³ zumindest nicht im Mikroskop sichtbar

4.3.1 Perkulationskurven beim zweimoduligen Aufbau

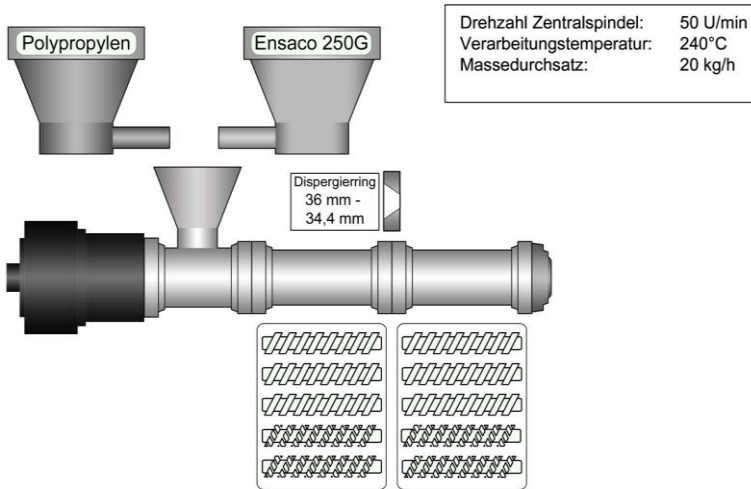


Abbildung 64: Aufbau Planetwalzenextruder zur Untersuchung des zweimoduligen Aufbaus

Abbildung 65 stellt die Perkulationskurven des zweimoduligen Aufbaus dar. Der Verlauf gleicht qualitativ der des einmoduligen Aufbaus. So erhöht der Ruß bei den gepressten Platten bereits bei 5 Gew.-% die Leitfähigkeit. Bei 7,5 Gew.-% Ruß haben die gepressten Platten nur noch einen elektrischen Widerstand von 10^3 bis $10^4 \Omega$. Ein höherer Gehalt an Ruß erhöht die Leitfähigkeit also nicht mehr wesentlich.

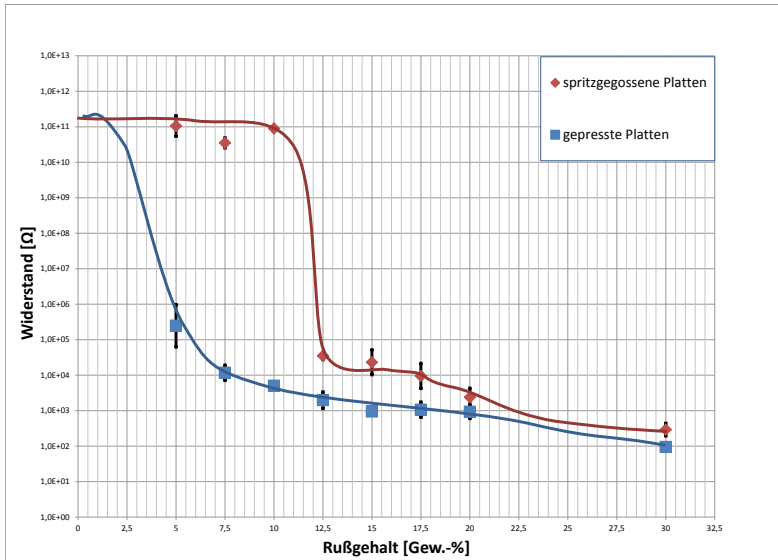


Abbildung 65: Perkolationskurven beim zweimoduligen Aufbau

Ab einem Gehalt von 10 Gew.-% Ruß wird bei den gepressten Platten im Mittel ein Widerstand von 10^3 bis $10^4 \Omega$ gemessen.

Der Verlauf der spritzgegossenen Platten zeigt bei einem Rußgehalt von 10 Gew.-% noch keine elektrische Leitfähigkeit, diese steigt aber bei einem Gehalt an Ruß ab 12,5 Gew.-% sprunghaft. Das heißt, dass der Perkolationsbereich in einem engen Spektrum zwischen 10 und 12,5 Gew.-% liegt.

Aufgrund der im Vergleich zum einmoduligen Aufbau höheren Anzahl an Überrollvorgängen scheint die Struktur des Rußes bei den spritzgegossenen Platten im zweimoduligen Aufbau so weit abgebaut zu sein, dass die elektrische Leitfähigkeit erst bei einem Gehalt an Ruß von 12,5 Gew.-% messbar ist. Die Anzahl der Überrollvorgänge nimmt durch die Stauwirkung des kleinen Dispergiererringes (36 - 34,4 mm) und durch das zweite Walzenmodul zu. Außerdem sind in beiden Walzenmodulen jeweils fünf Planetenspindeln montiert, die mehr dissipierte Energie in das Material einbringen als beim einmoduligen Aufbau.

Bei den gepressten Platten ist die Wirkung des Rußes bereits bei einem Gehalt von 5 Gew.-% zu erkennen: Mit im Mittel $1,53 \times 10^5 \Omega$ zeigen sie

beim zweimoduligen Aufbau eine etwas bessere elektrische Leitfähigkeit als die gepresste Platte des einmoduligen Aufbaus $4,5E05 \Omega$.

Das Messergebnis erhärtet die Annahme, dass für das Verfahren des Plattenpressens eine höhere Anzahl an Überrollvorgängen zu einer besseren elektrischen Leitfähigkeit führt, die für das Verfahren des Spritzgießens aber den gegenteiligen Effekt bewirkt (schlechtere elektrische Leitfähigkeit, da der Ruß beim zweimoduligen Aufbau erst bei einem Gehalt von 12,5 Gew.-% seine Wirkung zeigt). Abschnitt 4.1.2 zeigt ebenso, dass mehr Spindeln zu einer besseren elektrischen Leitfähigkeit bei den gepressten Platten führt, bei den spritzgegossenen Platten aber weniger Spindeln und damit mehr Überrollvorgänge zu einer besseren elektrischen Leitfähigkeit führen.

4.3.2 Perkulationskurven beim Aufbau mit Sidefeeder

Der Aufbau des Sidefeeders ist in Abschnitt 3.1.6 beschrieben. Im Unterschied zu den vorherigen Aufbauten wird der Ruß nicht zusammen mit dem PP-Granulat über den Haupteinzug zugeführt, sondern über den unmittelbar nach dem Übergang vom ersten zum zweiten Walzenmodul²⁴ angeflanschten Sidefeeder direkt in die Schmelze. So sollen die Feststoff-Feststoff-Beanspruchungen an den Rußpartikeln unterbunden werden.

²⁴ Beim zweimoduligen Aufbau des Planetwalzenextruders

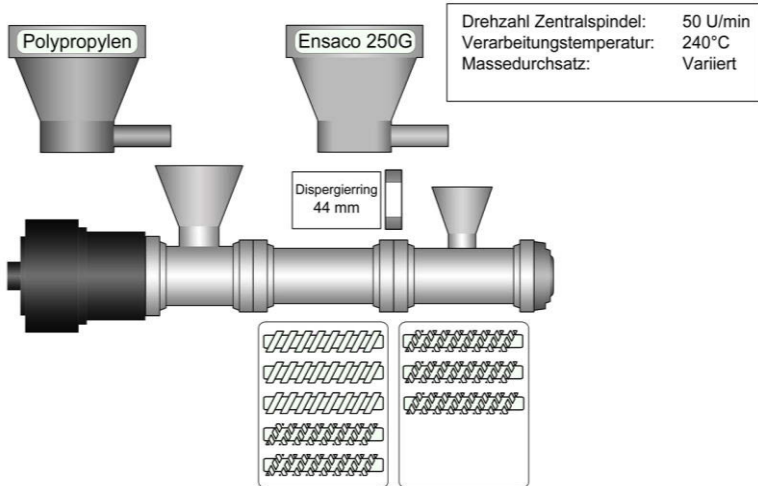


Abbildung 66: Aufbau Planetwalzenextruder zur Untersuchung des zweimoduligen Aufbaus mit Sidefeeder

Abbildung 67 stellt die Perkulationskurven des Sidefeederaufbaus dar. Auch hier perkoliert zuerst die gepresste Platte. Bei einem Rußgehalt von 5 Gew.-% zeigt sich wie gewohnt die Leitfähigkeit, allerdings ist in diesem Fall der Streubereich deutlich größer und der gemessene Widerstand höher als bei der Dosierung über den Haupteinzug. Die gepressten Platten sind ab 7,5 Gew.-% Ruß perkoliert.

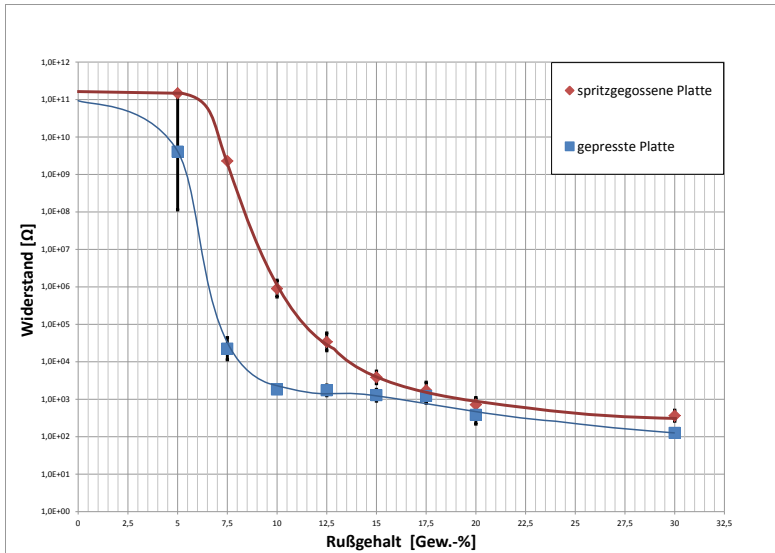


Abbildung 67: Perkolationskurven Sidefeeder zweimodulig

Die spritzgegossenen Platten haben bereits bei einem Rußgehalt 10 Gew.-% einen gemessenen Widerstand von nur noch $10^6 \Omega$. Somit ist die elektrische Leitfähigkeit der spritzgegossenen Platten deutlich besser als beim ein- und beim zweimoduligen Aufbau (Dosierung des Rußes über den Haupteinzug).

Der Perkolationsbereich erstreckt sich bei den spritzgegossenen Platten über ein breiteres Band und fällt weniger steil als in den Perkolationskurven, bei denen der Ruß über den Haupteinzug dosiert wird.

Aus der besseren Leitfähigkeit der gespritzten Platten ist zu folgern, dass die Struktur des Rußes besser erhalten bleibt. Daraus lässt sich ableiten, dass die Struktur des Rußes vor allem beim Feststoff-Feststoff-Mischen, also bei der Dosierung über den Haupteinzug zerstört wird.

Es ist weiterhin davon auszugehen, dass beim Mischen des Rußes in die PP-Matrix weniger Überrollvorgänge (Fahrweise mit drei Planetenpin-deln) stattfinden und der Ruß noch in Form von größeren Agglomeraten vorliegt.

Die Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit erhärten die Vermutung, dass für das Verfahren des Spritzgießens eine geringere Durchmischung

des Rußes in der PP-Matrix zu einer besseren elektrischen Leitfähigkeit führt (bei 10 Gew.-% Ruß wird bei den spritzgegossenen Platten ein Widerstand von $10^6 \Omega$ gemessen), anders als bei den gepressten Proben (großer Streubereich und höherer Widerstand bei der gepressten Probe mit 5 Gew.-% im Vergleich zum ein- und zweimoduligen Aufbau).

Es ist zu erwarten, dass in den lichtmikroskopischen Aufnahmen größere Agglomerate zu erkennen sind.

4.3.3 Lichtmikroskopische Aufnahmen beim Aufbau mit Sidefeeder

Abbildung 68 zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme einer spritzgegossenen Platte (10 Gew.-% Ruß), bei dem der Ruß mit dem Sidefeeder zugeführt wird. Sie lassen sehr große (50 bis 120 μm) Rußagglomerate erkennen.

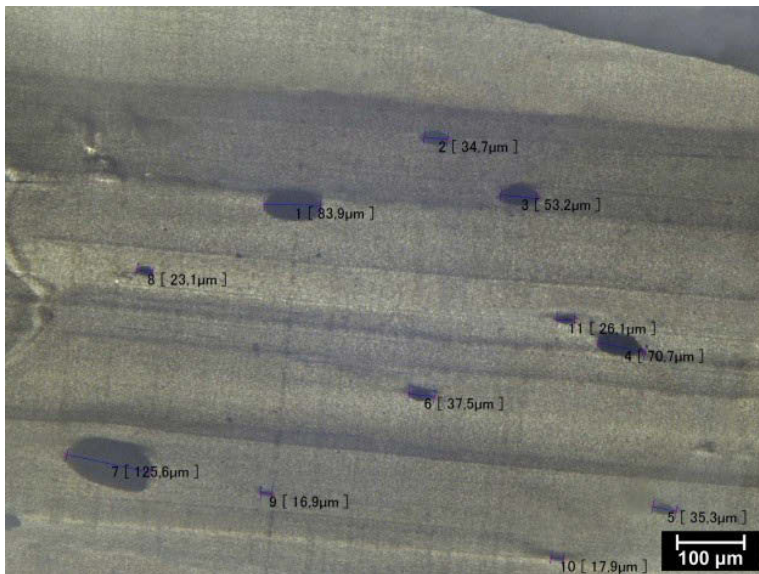


Abbildung 68: Lichtmikroskopische Aufnahme spritzgegossener Platte mit einem Rußanteil von 10 Gew.-%

Sehr große Rußpartikel sind auch beim einmoduligen Aufbau zu erkennen. Diese Rußagglomerate sprechen zwar zunächst dafür, dass die Rußagglomerate nicht ausreichend zerteilt werden, trotzdem wird die beste elektrische Leitfähigkeit bei spritzgegossenen Platten mit dem Compound bei Rußzuführung über den Sidefeeder gemessen.

Die mikroskopischen Aufnahmen lassen den Schluss zu, dass eine geringere Durchmischung des Rußes in der PP-Matrix bei spritzgegossenen Platten zu einer besseren elektrischen Leitfähigkeit führt – im Gegensatz zu gepressten Platten (mit 5 Gew.-%), bei denen die geringste elektrische Leitfähigkeit gemessen wird.

Also sind für das Verfahren des Spritzgießens geringere Durchmischung und größere Rußpartikel besser geeignet, wohingegen beim Verfahren des Plattenpressens eine intensivere Durchmischung und kleinere Rußpartikel zu besserer elektrischer Leitfähigkeit führen.

4.3.4 Ergebnisse der TEM-Aufnahmen beim Aufbau mit Sidefeeder

Von einer spritzgegossenen Platte mit 10 Gew.-% Ruß werden TEM-Aufnahmen gemacht (Abbildung 69). In der Aufnahme wirken die Partikel, als hätten sie eine ausgeprägtere Struktur und größer als in der Aufnahme der spritzgegossenen Probe des einmoduligen Bauteils (Abbildung 70). Die Bilder sprechen dafür, dass der Sidefeeder den Ruß schonend in die PP-Matrix einarbeitet und die Strukturen des Rußes beim Dosieren in die Schmelze nicht in dem Maße zerstört werden wie bei der Dosierung über den Haupteinzug.

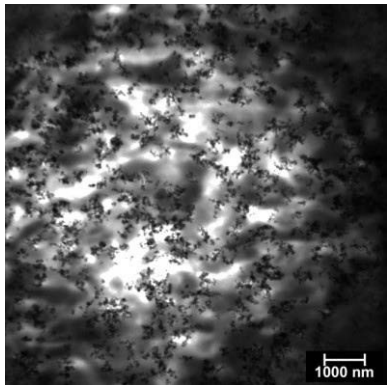


Abbildung 69: Spritzgegossene Platte des Sidefeederaufbaus (10.000-fache Vergrößerung)

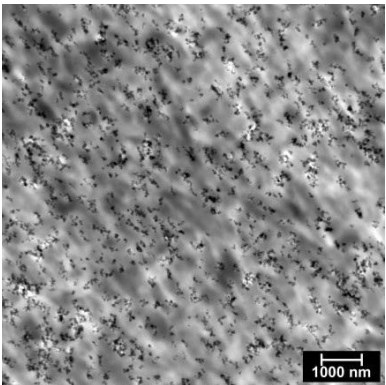


Abbildung 70: Spritzgegossene Platte des einmoduligenaufbaus (10.000-fache Vergrößerung)

4.3.5 Perkolationskurven der Rußsorte Ensaco 350G

Mit dem zweimoduligen Aufbau werden nach bekanntem Herstellungsverfahren Perkolationskurven mit dem höher strukturierten Ensaco 350G erstellt. Die Rußsorten sind in Abschnitt 3.2.2 beschrieben.

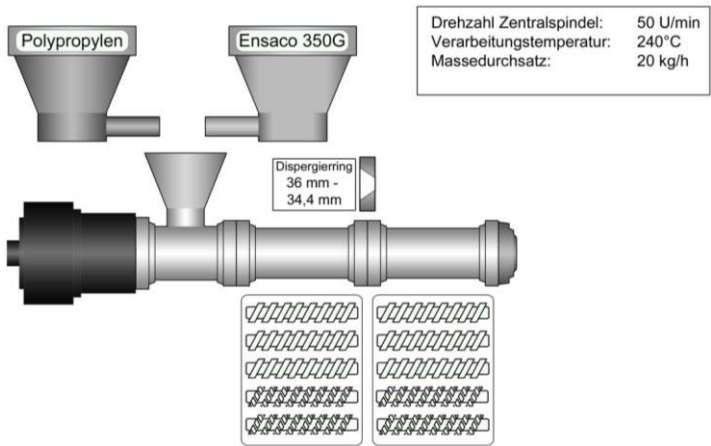


Abbildung 71: Aufbau Planetwalzenextruder zur Untersuchung des zweimoduligen Aufbaus mit der Rußsorte Ensaco 350G

Die Perkulationskurven des Ensaco-350G-Rußes sind in Abbildung 72 zu sehen. Auch hier zeigt sich, dass die gepressten Platten bei einem niedrigeren Rußgehalt perkolieren, als die spritzgegossenen Platten.

Bereits bei einem Rußgehalt von 5 Gew.-% haben die gepressten Platten die Perkulationsschwelle erreicht. Der gemessene Widerstand beträgt $10^3 \Omega$. Er wird bei einer weiteren Erhöhung des Gehaltes an Ruß nicht weiter reduziert. Die spritzgegossenen Platten zeigen bei einem Rußgehalt von 5 Gew.-% noch keine elektrische Leitfähigkeit, bei 7,5 Gew.-% fällt der Widerstand auf nur noch 10^4 bis $10^5 \Omega$.

Vom Standardruß Ensaco 250G wird, um eine vergleichbare Leitfähigkeit zu erreichen, ein Gewichtsanteil von 12,5 bis 15 Gew.-% benötigt.

Auffällig ist die schwierige Verarbeitung des Ensaco 350G. Beim Compoundieren wird ein deutlich höheres Drehmoment benötigt, bei der anschließenden Verarbeitung auf der Spritzgießmaschine ist ein höherer Einspritzdruck notwendig.

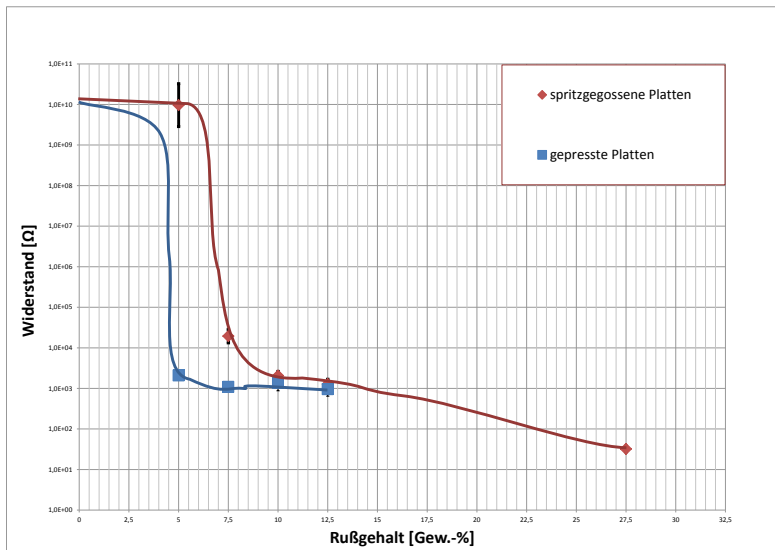


Abbildung 72: Perkulationskurven Ensaco 350G zweimoduliger Aufbau

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit zeigt, dass die Rußsorte einen größeren Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit hat als die Verfahrenstechnik des Planetwalzenextruders. Das gilt sowohl beim Verfahren des Plattenpressens als auch beim Verfahren des Spritzgießens.

4.3.6 Ergebnisse der TEM-Aufnahmen Ensaco 350G

Abbildung 73 zeigt die TEM-Aufnahmen einer spritzgegossenen Platte des Ensaco 350G. Es ist zu erkennen, dass diese Rußsorte das Polymer bereits bei einem Gehalt von 10 Gew.-% durchdringt und das Material den überperkolierten Bereich erreicht. Dies ist vermutlich auf seine poröse Struktur und das niedrige Schüttgewicht dieser Rußsorte zurückzuführen. Es sind deutlich mehr Rußpartikel zu sehen, als bei den TEM-Aufnahmen von dem Standardleitruß.

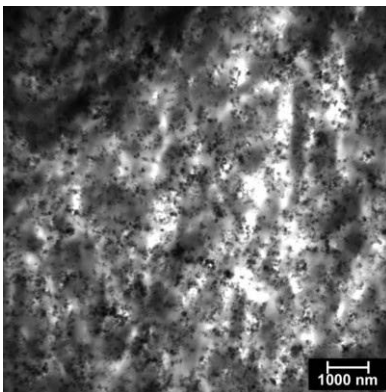


Abbildung 73: Spritzgegossene Platte des Ensaco 350G (10.000-fache Vergrößerung)

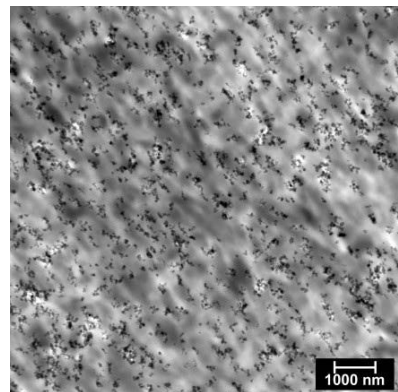


Abbildung 74: Spritzgegossene Platte des einmoduligen Aufbaus (10.000-fache Vergrößerung)

4.4 Dreimoduliger Aufbau

Mit dem dreimoduligen Aufbau wird vor allem die Anzahl der Überrollvorgänge erhöht. In jedem Walzenmodul ist jeweils die Standardbestückung (5 Planetenspindeln) montiert. Zu erwarten ist, dass mit diesem

Aufbau die geringste elektrische Leitfähigkeit bei spritzgegossenen Platten erzielt wird.

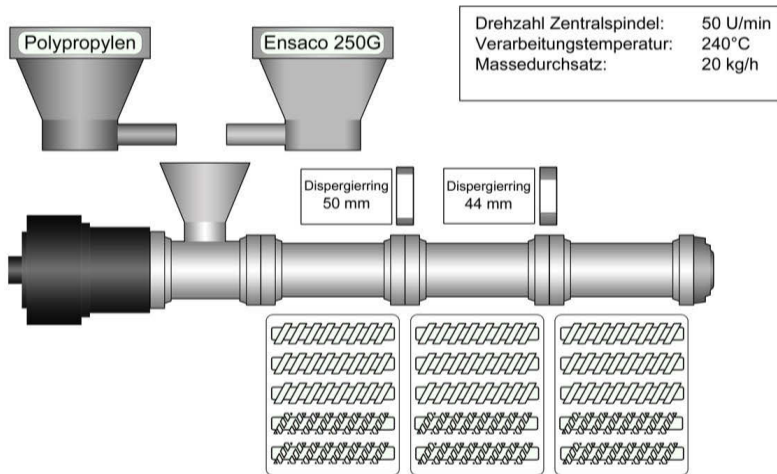


Abbildung 75: Aufbau Planetwalzenextruder zur Untersuchung des dreimoduligen Aufbaus

4.4.1 Perkulationskurven beim dreimoduligen Aufbau

Die Perkulationskurven des mit dem dreimoduligen Aufbau hergestellten Compounds in Abbildung 76 zeigen im Vergleich zu denen des im ein- und im zweimoduligen Aufbau hergestellten Compounds keine wesentliche qualitative Veränderung.

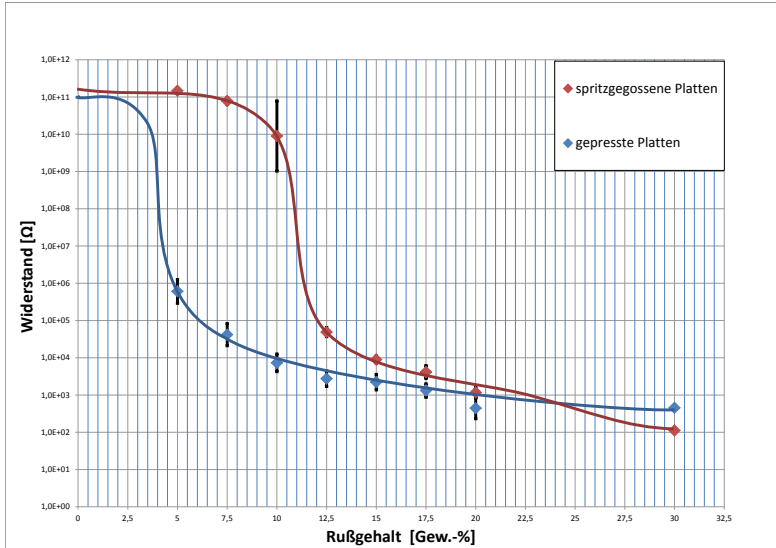


Abbildung 76: Perkolationskurven des dreimoduligen Aufbaus

Zuerst perkolieren die gepressten Platten. Die Zugabe von Ruß zeigt auch bei den gepressten Platten ab 5 Gew.-% einen Effekt. Es werden Widerstandswerte in der Größenordnung 10^5 bis $10^6 \Omega$ gemessen. Dass kleinere Rußpartikel bei den gepressten Platten aufgrund ihrer schnelleren Agglomerationsneigung zu besserer elektrischer Leitfähigkeit führen, zeigt sich auch hier. Damit wird bestätigt, dass für das Verfahren des Plattenpressens kleinere Rußpartikel von Vorteil sind.

Die Kurve der spritzgegossenen Platten zeigt ab einem Gehalt von 10 Gew.-% einen Effekt. Die gemessenen Widerstände sind um ca. eine Größenordnung größer als die Widerstandswerte aus dem einmoduligen Aufbau. Ab einem Gehalt von 12,5 Gew.-% sind die spritzgegossenen Platten im überperkolierten Bereich.

Es ist zu erwarten, dass der dreimodulige Aufbau zu einer schlechteren elektrischen Leitfähigkeit bei den spritzgegossenen Platten führt als der einmodulige Aufbau: Das Compound wird durch drei Walzenmodule befördert und erfährt somit mehr Überrollvorgänge durch die Planetenspindeln.

Im Vergleich zum zweimoduligen Aufbau ist die Leitfähigkeit aber besser. Die schlechtere elektrische Leitfähigkeit aus dem zweimoduligen Aufbau ist auf die Stauwirkung des kleinen Dispergiererring (36–34,4 mm) zurückzuführen.

4.4.2 Lichtmikroskopische Aufnahme

Von der lichtmikroskopischen Aufnahme ist zu erwarten, dass sie die kleinsten Partikelgrößen zeigt. Die lichtmikroskopische Aufnahme einer spritzgegossenen Platte aus dem dreimoduligen Aufbau in Abbildung 77 zeigt, dass keine größeren Agglomerate mehr zu erkennen sind. Die Agglomerate haben eine Größe von 5 bis 10 μm . Aufgrund der Anzahl der Überrollvorgänge und dem längsten Verfahrensweg des Planetwalzenextruders werden die großen Rußpartikel aufgebrochen und in die PP-Matrix fein verteilt.

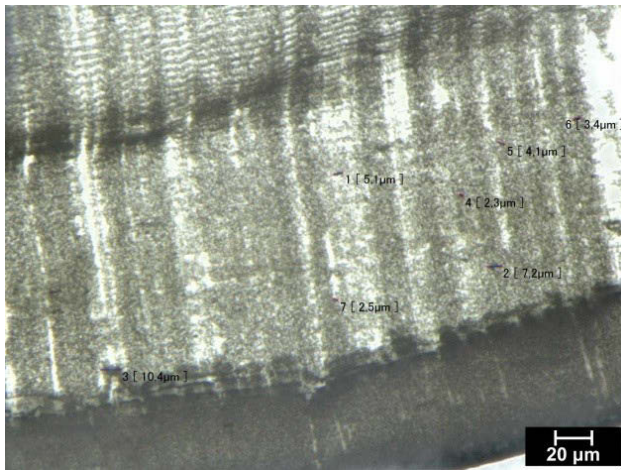


Abbildung 77: Spritzgegossene Platte aus dem dreimoduligen Aufbau mit einem Rußgehalt von 10 Gew.-%

Da an den spritzgegossenen Platten bei einem Rußgehalt von 10 Gew.-% anhand der statistischen Auswertung im Mittel nur eine geringe elektrische Leitfähigkeit gemessen wird, ist davon auszugehen, dass während des Compoundierens und der Überrollvorgänge die Rußagglomerate abgebaut und die Aggregate in der PP-Matrix verteilt werden.

4.5 Mechanische Prüfung

Die Frage ist, ob die mechanischen Eigenschaften durch den Rußgehalt oder durch den Vorgang der Perkolation (durchgängige Leiterpfade) beeinflusst werden. Die Prüfung der mechanischen Eigenschaften soll darüber Aufschluss geben, ob es einen Zusammenhang zwischen den elektrischen und den mechanischen Eigenschaften gibt.

4.5.1 Kerbschlagzähigkeit

In Abbildung 78 ist die Kerbschlagzähigkeit in Abhängigkeit vom Rußgehalt aufgetragen. Untersucht wird das Compound des einmoduligen Aufbaus. Die Messungen ergeben, dass die Kerbschlagzähigkeit mit zunehmendem Rußgehalt abnimmt. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Perkolationsschwelle (ca. 12,5 Gew.-%) und der Kerbschlagzähigkeit ist nicht festzustellen, da die Kerbschlagzähigkeit bis zu einem Gehalt an Ruß von 17,5 Gew.-% linear abnimmt und dann bei einer Kerbschlagzähigkeit von ca. 1 kJ/m² verhardt.

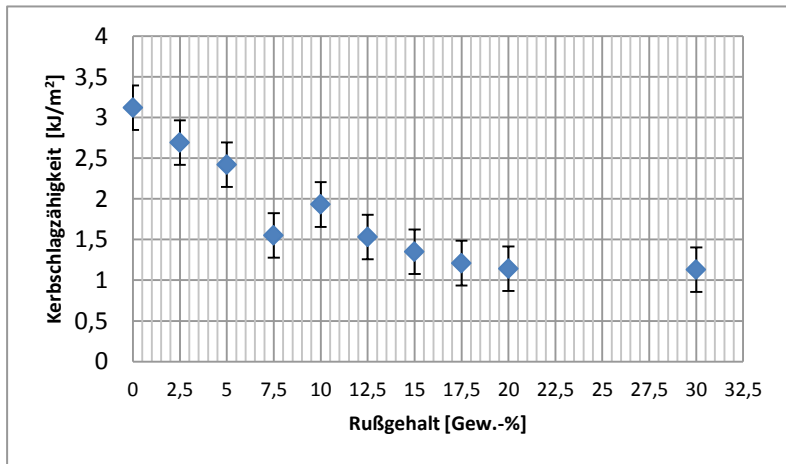


Abbildung 78: Kerbschlagzähigkeit in Abhängigkeit vom Rußgehalt

4.5.2 Zugprüfung

Die Ergebnisse der Zugprüfung in Abbildung 79 zeigen, dass der Elastizitätsmodul mit steigendem Gehalt an Ruß zunimmt. Der gemessene Elastizitätsmodul des reinen PP ist mit 1800 MPa etwas höher als in den Herstellerangaben (1700 MPa) [98] ausgewiesen. Das Compound mit einem Rußgehalt von 20 Gew.-% hat aufgrund seiner Versprödung durch den Ruß einen Elastizitätsmodul von knapp 2200 MPa.

Ein Zusammenhang zwischen Elastizitätsmodul und Perkolationsschwelle kann nicht festgestellt werden.

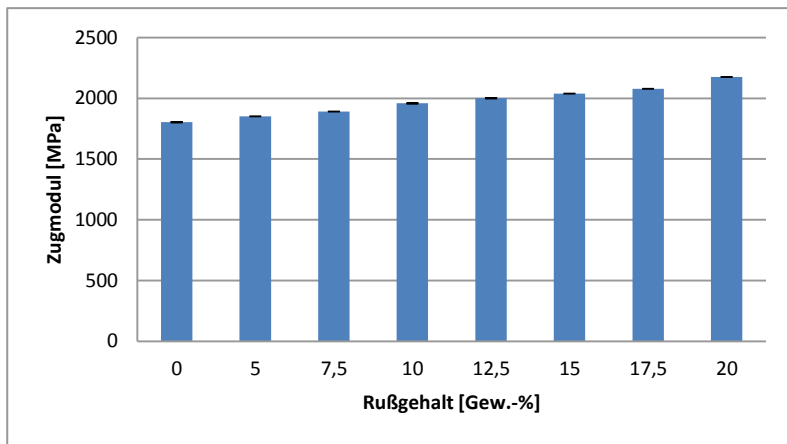


Abbildung 79: Zugmodul in Abhängigkeit vom Rußgehalt

In Abbildung 80 ist die Zugfestigkeit über den Gehalt an Ruß aufgetragen: Der Rußgehalt hat keinen Einfluss auf die Zugfestigkeit. Für das Polypropylen ohne Ruß wird eine Zugfestigkeit von 35 bis 37 MPa gemessen (Herstellerangaben 37 MPa).

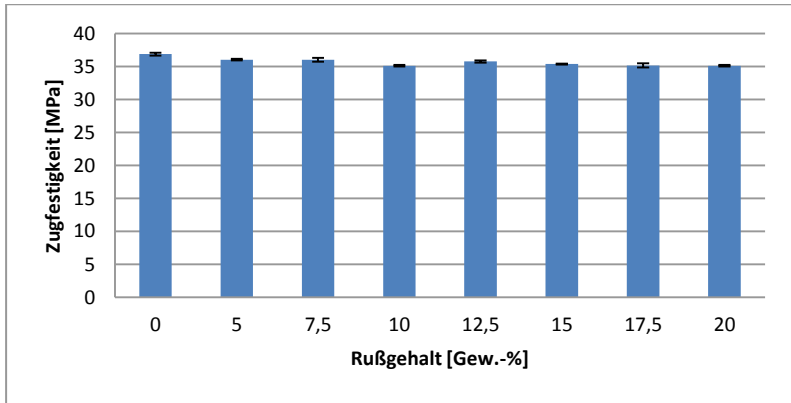


Abbildung 80: Zugfestigkeit in Abhängigkeit vom Rußgehalt

Abbildung 81 zeigt die Dehnung der Zugfestigkeit in Abhängigkeit des Gehaltes an Ruß. Bereits bei einer geringen Zugabemenge von 5 Gew.-% Ruß verringert sich die Dehnung der Zugfestigkeit auf 6 %. Die Dehnung der Zugfestigkeit nimmt linear mit dem Rußgehalt ab. So hat das PP ohne Ruß eine Zugdehnung von 7,5 % (Herstellerangabe 8 %). Die Dehnung der Zugfestigkeit verringert sich um jeweils 0,5 % bei einer Erhöhung des Rußgehalts von 2,5 Gew.-%.

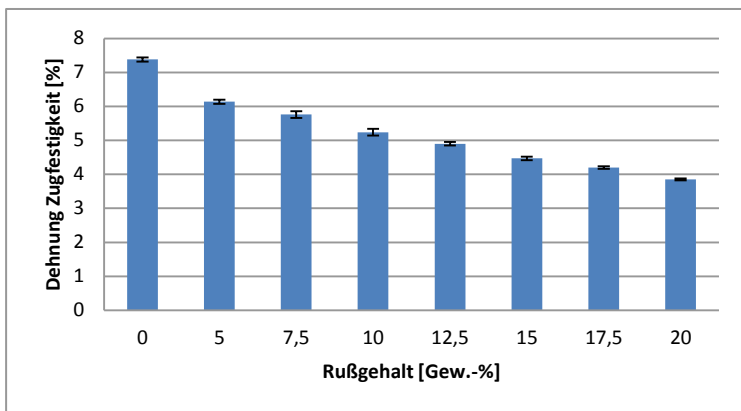


Abbildung 81: Dehnung der Zugfestigkeit in Abhängigkeit vom Rußgehalt

Die ermittelten Werte der Bruchspannung in Abbildung 82 zeigen, dass die Zugabe von Ruß sogar einen positiven Einfluss auf die Bruchspannung hat; sie verbessert sie geringfügig und erhöht sie grundsätzlich. Variationen des Rußgehalts zeigen keine eklatanten Unterschiede.

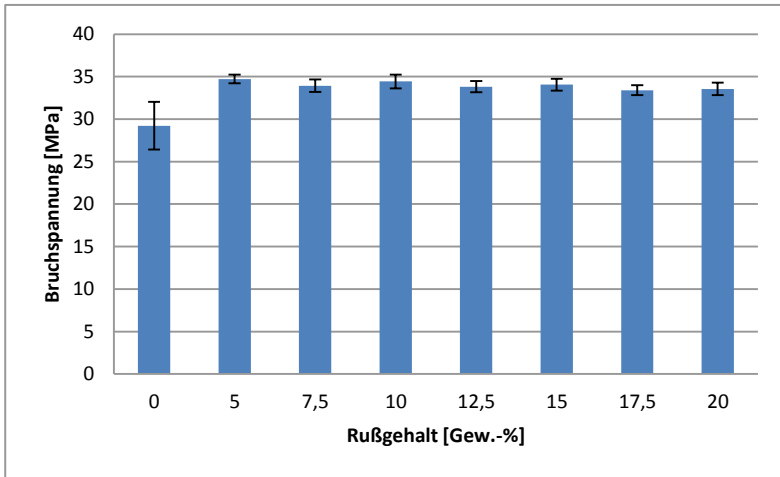


Abbildung 82: Bruchspannung in Abhängigkeit vom Rußgehalt

Abbildung 83 stellt die Bruchdehnung in Abhängigkeit vom Rußgehalt dar: Durch die Zugabe von Ruß nimmt die Bruchdehnung im Vergleich zum ungefüllten Compound bereits bei einem Gehalt von 5 Gew.-% deutlich ab.

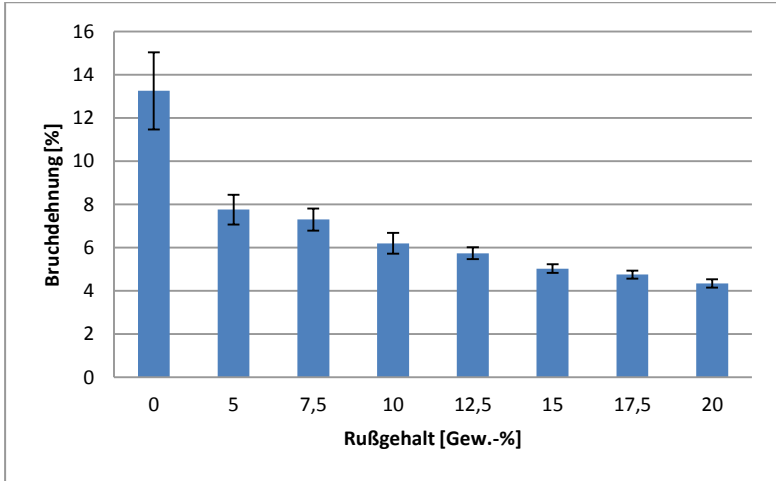


Abbildung 83: Bruchdehnung in Abhängigkeit vom Rußgehalt

Zusammenfassung der Zugprüfung

- Die Zugprüfung ergibt, dass die Festigkeitswerte Elastizitätsmodul, Zug- und Bruchfestigkeit mit höherem Gehalt an Ruß sogar zunehmen. Die Dehnungswerte nahmen dagegen ab.

Es ist kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem Perkulationsverhalten des Rußes und den mechanischen Eigenschaften zu erkennen.

5 Schlussfolgerung und ergänzende Untersuchungen

Die Erkenntnisse aus den Versuchen sollen getrennt nach den Verfahren (Spritzgießen/Plattenpressen) dazu genutzt werden, ein Modell zum Mischen von Ruß und Polymer in einem Planetwalzenextruder zu entwickeln. In Unterkapitel 5.3 werden ergänzende Untersuchungen durchgeführt, die sich mit der Agglomeration der Rußpartikel und dem Verdrängungsprozess befassen.

5.1 Erkenntnisse zu den Herstellungsverfahren

Die Bedeutung der Einflussfaktoren auf die elektrische Leitfähigkeit und die Auswirkung auf das anschließende Verarbeitungsverfahren soll mit nachfolgender Bewertungsmatrix wiedergegeben werden:

	Spritzgießen	Plattenpressen
Spezifischer mechanischer Energieeintrag (höher)	–	±
Anzahl der Planetspindeln (höher)	–	+
Rußsorte (höher strukturiert)	+ + + +	+ + +
Rußgehalt (mehr)	+ + +	+ +
Dosierposition (direkt in die Schmelze)	+ +	– –
Verfahrenslänge/Anzahl Überrollvorgänge (länger/mehr)	–	+

Tabelle 8: Bewertungsmatrix für den Einfluss des Planetwalzenextruders auf die elektrische Leitfähigkeit des anschließenden Verarbeitungsverfahrens

Auf die elektrische Leitfähigkeit haben der spezifische mechanische Energieeintrag, die Spindelanzahl und die Dosierposition des Rußes Einfluss. In Abbildung 84 und Abbildung 85 sind nochmals zum Vergleich die Perkolationskurven für das jeweilige Herstellungsverfahren (Plattenpressen/Spritzgießen) getrennt dargestellt. Die Betrachtung wird an den Compounds mit dem Standardruß durchgeführt.

5.1.1 Gepresste Platten

Anhand der Ergebnisse in Kapitel 4 kann zusammenfassend gesagt werden, dass Unterschiede bezüglich der Verfahrenstechnik bei gepressten Platten am besten bei 5 Gew.-% Ruß auszumachen sind. Ab einem Rußgehalt von 7,5 Gew.-% sind die gepressten Platten perkoliert – unabhängig von der Konfiguration des Planetwalzenextruders.

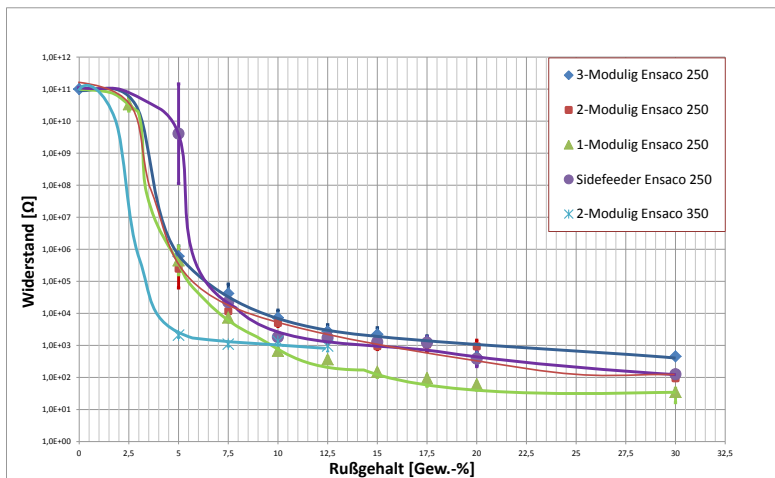


Abbildung 84: Perkolationskurven gepresster Platten aller durchgeführten Aufbauten

Bei einem Rußgehalt von 5 Gew.-% zeigen jedoch die gepressten Platten, die mit dem Compound des Sidefeederaufbaus hergestellt werden eine geringere elektrische Leitfähigkeit, verglichen mit den Aufbauten, bei denen Ruß über den Haupteinzug dosiert wird. Zurückzuführen ist das auf die größere Partikelgröße, die die Agglomeration der Rußparti-

kel in der Schmelze und den Verdrängungsprozess der Rußpartikel in die amorphen Bereiche behindert (siehe Abschnitt 4.3.2 und 4.3.3).

Zur Eignung des Verfahrens des Plattenpressens

Das Verfahren des Plattenpressens wurde ursprünglich gewählt, um die elektrische Leitfähigkeit des Compounds ohne den Einfluss der Spritzgießmaschine beurteilen zu können. Unter Berücksichtigung der Agglomeration des Rußes in der Schmelze und der Verdrängung in die amorphen Bereiche, kann nicht auf die ursprüngliche Verteilung und die Struktur des Rußes im Compound geschlossen werden. Sowohl die lichtmikroskopischen, als auch die TEM-Aufnahmen zeigen andersartige Strukturen in der gepressten Platte, im Vergleich zu den Aufnahmen der spritzgegossenen Platte und des Granulatkorns.

Zur weiteren Untersuchung sei auf Abschnitt 5.3.1 verwiesen. Dort wird das Verfahren des Plattenpressens in einem aufgeheizten Spritzgießwerkzeug nachgestellt. Es wird untersucht, ob die hohe elektrische Leitfähigkeit der gepressten Platten infolge der Agglomeration des Rußes in der Schmelze oder durch die langsame Abkühlung²⁵ der Plattenpresse zustande kommt. Ob überhaupt eine Verdrängung infolge der Sphärolithbildung sichtbar ist, wird in Abschnitt 5.3.4 mit einem Polarisationsmikroskop untersucht.

5.1.2 Spritzgegossene Platten

Beim Standardruß Ensaco 250G zeigt das Compound, hergestellt aus der Konfiguration mit Sidefeederaufbau bei geringeren Rußgehalten seine Wirkung. Am deutlichsten sind die Unterschiede bei den spritzgegossenen Platten bei einem Gehalt von 10 Gew.-% zu erkennen (kritischer Bereich der Perkolation).

²⁵ Dann wäre die Verdrängen der Rußpartikel in die amorphen Bereiche infolge der Kristallisation für die höhere elektrische Leitfähigkeit verantwortlich

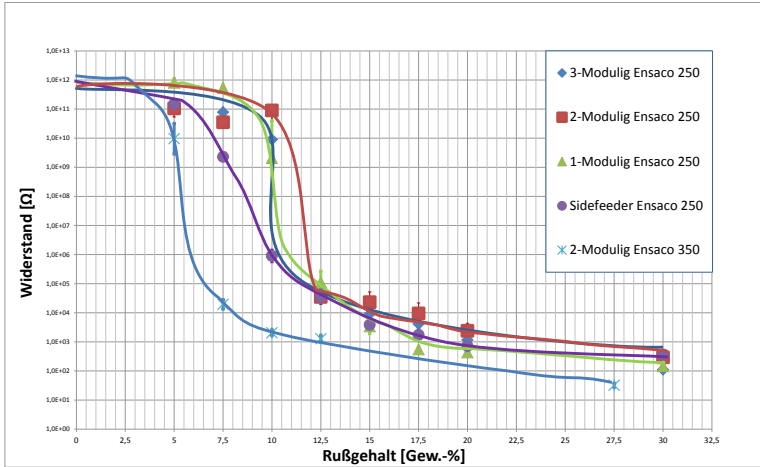


Abbildung 85: Perkolationskurven der spritzgegossenen Platten aller durchgeführten Aufbauten

So werden beim Sidefeederaufbau bei 10 Gew.-% Widerstandswerte im Mittel von $10^6 \Omega$ gemessen. Beim einmoduligen Aufbau mit $10^9 \Omega$ drei Größenordnungen mehr. Beim zweimoduligen Aufbau zeigt der Ruß keine Wirkung, der dreimodulige Aufbau führt zu Widerstandswerten von im Mittel $10^{10} \Omega$, die eine Größenordnung höher sind als die des einmoduligen Aufbaus.

Das zeigt, dass das Zudosieren des Rußes direkt in die Polymerschmelze (Sidefeeder) zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit führt. Der Ruß bleibt in seiner Struktur besser erhalten und wird schonender in die PP-Matrix eingearbeitet. Der Abbau der Rußstruktur findet somit im Bereich des Haupteinzuges statt.

Für die Zielvorgabe, ein Compound mit einem möglichst geringen Gehalt an Ruß für das Verfahren des Spritzgießens herzustellen, ist die Dosierung direkt in die Schmelze (Sidefeeder) zu wählen.

5.1.3 Zum Einfluss der Verfahrenstechnik des Planetwalzenextruder

Die geringen Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit beim Betrachten der Perkolationskurven verdeutlichen die geringe Bedeutung

des Einflusses der Verfahrenstechnik auf das Ergebnis. So wird der Bereich der Perkolation bei allen Aufbauten ab 12,5 Gew.-% mit Ensaco-250G-Ruß erreicht (spritzgegossene Platten).

Der Planetwalzenextruder wurde unter anderem entwickelt, um die Energie über seine temperierten Walzenzyylinder in den Kunststoff einzubringen. Seinem Verfahrenskonzept liegt zugrunde, Füllstoffe schonend in die PP-Matrix einzuarbeiten. Sind die Rußpartikel erst in der PP-Matrix dispergiert, führt die weitere Verfahrenslänge oder auch die Anzahl der Überrollvorgänge nicht dazu, dass die Struktur des Rußes so weit abgebaut wird, dass die elektrische Leitfähigkeit verloren geht.

Abschnitt 4.1.1 zeigt, dass der spezifische mechanische Energieeintrag einen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit bei spritzgegossenen Platten hat. Interessant ist, ob dieser Zusammenhang auch bei den einzelnen Konfigurationen des PWEs erkennbar ist.

Eine Übersicht des spezifischen mechanischen Energieeintrages der jeweiligen Aufbauten in Abhängigkeit des Rußgehaltes zeigt Abbildung 86:

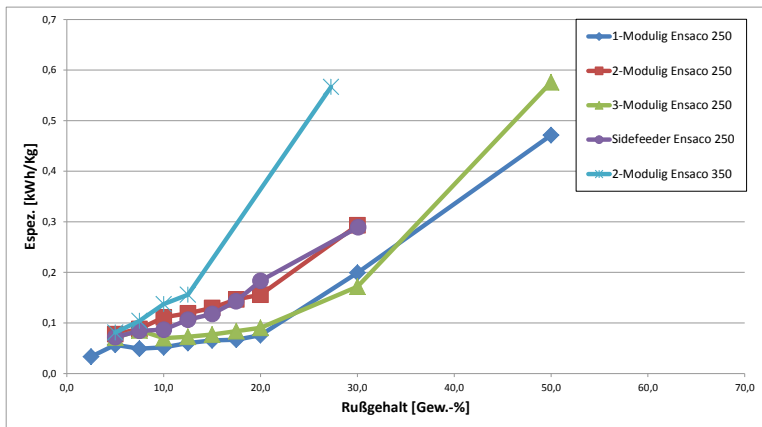


Abbildung 86: Spezifischer mechanischer Energieeintrag bei allen Aufbauten des Planetwalzenextruders

Das Diagramm lässt erkennen, dass der dreimodulige Aufbau geringfügig mehr spezifische mechanische Energie in das Material einbringt als

der einmodulige, der zweimodulige Aufbau aber – aufgrund der Stauwirkung des Dispergierringes – deutlich mehr.

Das Verhältnis spiegelt sich bei der elektrischen Leitfähigkeit spritzgegossener Platten mit 10 Gew.-% Ruß wider, was verdeutlicht, dass der spezifische mechanische Energieeintrag einen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit hat.

Der hohe spezifische mechanische Energieeintrag des Sidefeeders kommt aufgrund des geringen Massedurchsatzes zustande.²⁶ Trotzdem führt der Sidefeeder zu den besten elektrischen Eigenschaften bei den spritzgegossenen Platten. Dies lässt darauf schließen, dass die Dosierposition des Rußes einen größeren Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit der Probekörper hat als der spezifische mechanische Energieeintrag.

5.2 Modell zum Mischen von Ruß und Polymer in einem Planetwalzenextruder

Unter der Berücksichtigung, dass die Dosierung des Rußes in die Schmelze zur besten elektrischen Leitfähigkeit führt, soll wie folgt ein Modell aufgestellt werden.

Wird der Ruß zusammen mit dem Polymer über den Einzug in den Planetwalzenextruder gemischt, fallen beide Materialien in den Einfüllbereich des Planetwalzenextruders. Es liegt zunächst ein Zweiphasengebiet vor: Ruß als Feststoffphase und das Kunststoffgranulat als Feststoff.

In dem Modell sollen der Einfüllbereich und die Zentralspindeln als Werkzeuge gesehen werden (siehe Abbildung 87).

²⁶ Der Durchsatz des Polymers musste jeweils dem Durchsatz von 0,8 kg/h Ruß angepasst werden. Somit war der Gesamtdurchsatz geringer und der spezifische mechanische Energieeintrag höher

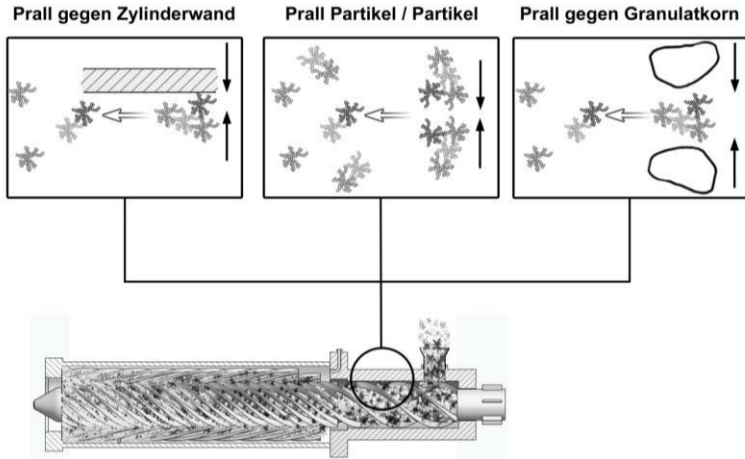


Abbildung 87: Beanspruchung im Einfüllbereich

Im Einfüllbereich prallen die Rußpartikel gegen das Kunststoffgranulat. Es entstehen Druck und Scherbeanspruchung zwischen Rußpartikeln und der Einschnecke des Einfüllbereichs. Die Rußpartikel prallen gegen Rußpartikel und gegen das Kunststoffgranulat. Infolge der Beanspruchung werden die Rußpartikel zerkleinert. Es ist davon auszugehen, dass die Rußpartikel bei diesen Beanspruchungen sehr stark zerkleinert werden: weil die Partikel zum ersten Mal eine Beanspruchung erfahren und weil infolge der Rotation der Schnecke die Rußpartikel gegen die Zylinderwand „geschleudert“ werden. Sie prallen gegeneinander, gegen das Kunststoffgranulat und erfahren weiterhin eine Beanspruchung durch Druck, Prall, Stoß und Scherung.

Beim Fördern des Materials in den Verfahrensteil des Planetwalzenextruders (Abbildung 88) überrollen dann die Planetspindeln die Rußpartikel, und die Rußagglomerate können beim Aneinanderprallen zwischen Kunststoffgranulat weiter zerkleinert werden.

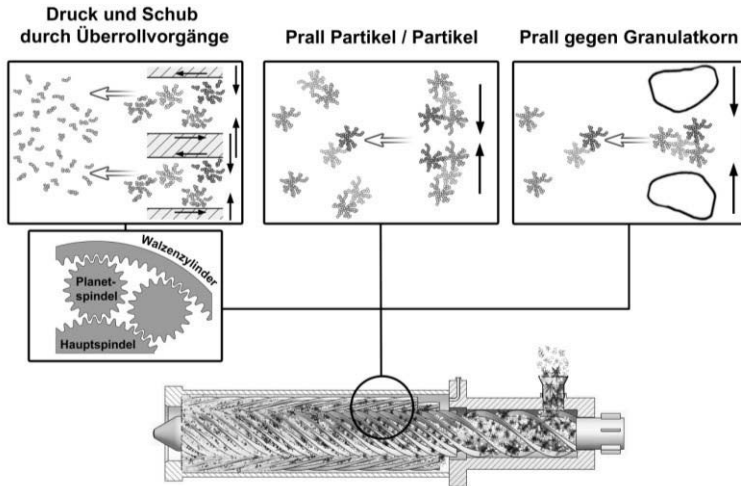


Abbildung 88: Beanspruchung zu Beginn des Verfahrenteils

Im Bereich des Aufschmelzens (Abbildung 89) liegt ein Dreiphasengebiet vor: eine hochviskose, Polymerschmelze, die das noch nicht aufgeschmolzene, feste Granulat Korn umhüllt, und schließlich der Feststoff Ruß. Hier ist davon auszugehen, dass die Rußpartikel infolge von Schubspannungen und Druckströmung der hochviskosen Schmelze und durch Überrollvorgänge der Planetenspindeln weiter zerkleinert werden.

**Beanspruchung durch Scherung
hochviskose Schmelze**

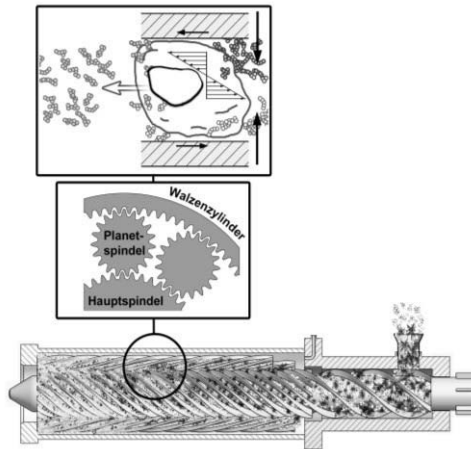


Abbildung 89: Beanspruchung zu Beginn des Aufschmelzens

Im voll gefüllten Bereich des Düsenaustrags (Abbildung 90) liegt ein Zweiphasengebiet vor: Kunststoffschmelze (schmelzezflüssig) und Ruß (fest). Die Scherbeanspruchung durch die niedrigviskose Kunststoffschmelze ist geringer als im Bereich des Aufschmelzens.

Aufgrund der höheren elektrischen Leitfähigkeit des Sidefeeders (Dosierung direkt in die Schmelze) ist davon auszugehen, dass die Rußpartikel nicht weiter zerkleinert werden, sondern infolge von Schlepp- und Druckströmungen verteilt und nicht mehr zerteilt werden.

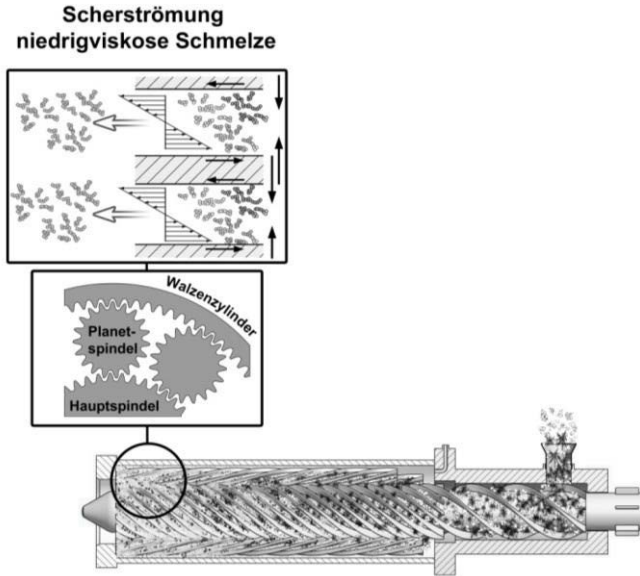


Abbildung 90: Beanspruchung im Bereich des Düsenaustrages

5.3 Ergänzende Untersuchungen

5.3.1 Auswirkung von Schmelzestand und Abkühlgeschwindigkeit in der Gegenüberstellung

Um zu klären, ob die höhere elektrische Leitfähigkeit bei den gepressten Platten aufgrund der Agglomeration der Partikel in der Schmelze oder aufgrund der Verdrängung aus den kristallinen Bereichen zustande kommt, sind folgende Überlegungen einzubeziehen: Wenn sich die Rußpartikel in der Schmelze aufgrund der Van-der-Waals-Kräfte aneinanderlagern und bei langsamer Abkühlung aus den kristallinen Bereichen verdrängt werden, dann müssten spritzgegossene Platten, die erneut in der Plattenpresse aufschmelzen, zu einer Leitfähigkeit führen, die der der gepressten Platten entsprechen. Somit wäre entweder das Agglomerieren oder die Verdrängung aus den kristallinen Bereichen oder die Kombination aus Agglomerieren und Verdrängung der Rußpartikel maßgeblich für die Bildung der leitfähigen Pfade und damit auch

für die elektrische Leitfähigkeit bei den gepressten Platten verantwortlich.

Wenn die Verdrängung der Rußpartikel aus den kristallinen Bereichen infolge langsamen Abkühlen der Polymerschmelze zu der hohen elektrischen Leitfähigkeit gepresster Platten führt, dann müssten gepresste Platten, die sehr schnell aus der Schmelze abkühlen, zu einer geringeren elektrischen Leitfähigkeit führen, als langsam abgekühlte gepresste Platten.

Folgende Versuche sollen die Theorie der Agglomeration in Kombination mit der Verdrängung aus den Sphärolithen verifizieren:

- 1.) Spritzgegossene Platten mit 10 Gew.-% Ruß des dreimoduligen Aufbaus werden formfüllend in das Werkzeug der Plattenpresse gelegt. Im Anschluss werden sie wie im Pressverfahren für 15 Minuten bei 240 °C erhitzt und auf 40 °C abgekühlt.
- 2.) Als weitere Beweisführung wird das Spritzgießwerkzeug zum Herstellen der Probekörper mit einem Öltemperiergerät ausgestattet und auf 200 °C²⁷ (gemessen werden 150 °C auf der Schließ- und 170 °C auf der Düsenseite) erhitzt. Das Compound²⁸ mit einem Rußgehalt von 10 Gew.-% wird dann in das heiße Werkzeug gespritzt. Wie bei der Plattenpresse verweilt die Schmelze für 15 Minuten in der heißen Kavität, dann wird das Spritzgießwerkzeug auf 40 °C gekühlt und die Platte entnommen.

Beide Proben werden also zuerst mit dem Verfahren des Spritzgießens und anschließend unter den Bedingungen des Plattenpressens verarbeitet. In beiden Versuchen wird langsam abgekühlt. Damit könnte auch die Verdrängung der Rußpartikel aus den kristallinen Bereichen für die höhere elektrische Leitfähigkeit bei den gepressten Platten verantwortlich sein.

²⁷ Die Temperatur in der Plattenpresse wird auf 240 °C eingestellt, in dem Spritzgießwerkzeug sind Thermofühler integriert, die aber nur bis zu einer Temperatur von 200 °C ausgelegt sind

²⁸ des dreimoduligen Aufbaus

Folgender Versuch soll die Theorie der Verdrängung aus den Sphärolithen verifizieren:

- 3.) In einem neu konstruiertes²⁹ Presswerkzeug (Abbildung 92) wird das Compound mit 10 Gew.-% für 15 Minuten bei 240°C aufgeschmolzen und anschließend das Presswerkzeug zusammen mit der Probe in einem Wasserbad abgeschreckt. In diesem Versuch werden die Proben mit dem Verfahren des Plattenpressens hergestellt, aber anschließend innerhalb von Sekunden abgekühlt (vergleichbar mit dem Verfahren des Spritzgießens). Damit sollte ein Verdrängen der Rußpartikel aus den kristallinen Bereichen – infolge langsamer Abkühlung – ausgeschlossen sein.



Abbildung 91: Neues Presswerkzeug zum schnellen Abkühlen. Geheizt wird elektrisch mit dem Heizband für Spritzgießzylinder



Abbildung 92: Mit Granulat befülltes Presswerkzeug mit Stempel und Probekörper mit Kupferstiften (links)

²⁹ Das Presswerkzeug für die Herstellung der gepressten Proben ist zu massiv und hätte bei diesem Versuch beschädigt werden können

Das Ergebnis der Messung der elektrischen Leitfähigkeit zeigt Abbildung 93. Als Referenz sind die Ergebnisse der spritzgegossenen und der gepressten Platten des dreimoduligen Aufbaus dargestellt.

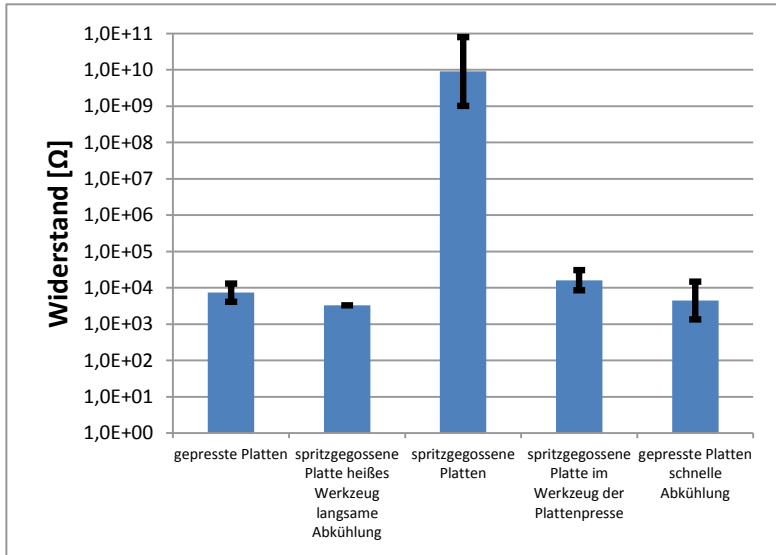


Abbildung 93: Der Widerstand in Abhängigkeit des Verarbeitungsverfahrens mit dem Compound des dreimoduligen Aufbaus. Jeweils 10 Gew.-% Ruß

- (spritzgegossene Platte/heißes Werkzeug/langsame Abkühlung). Die spritzgegossene Probe, die mit „heißem“ Werkzeug und bei langsamer Abkühlung hergestellt wird, zeigt sogar eine etwas höhere elektrische Leitfähigkeit als die Proben, die mit dem Verfahren des Plattenpressens hergestellt werden.
- (spritzgegossene Platte im Werkzeug der Plattenpresse) Die spritzgegossenen Proben, die anschließend in dem Werkzeug der Plattenpresse verarbeitet werden, hatten zuvor einen Widerstand von $10^{10} \Omega$. Nachdem sie im Plattenwerkzeug erneut aufgeschmolzen sind, verbessert sich die Leitfähigkeit um 6 Größenordnungen auf $10^4 \Omega$.
- (gepresste Platten/schnelle Abkühlung) Die Proben, die mit dem gepressten Werkzeug und schneller Abkühlung hergestellt

werden, zeigen keine geringere elektrische Leitfähigkeit, als die gepressten Referenzproben.

- Nur die spritzgegossenen Proben haben eine geringe elektrische Leitfähigkeit

Folgerung

- Alle Proben, die 15 Minuten im Schmelzezustand verharren, haben eine hohe elektrische Leitfähigkeit
- Die höhere elektrische Leitfähigkeit der gepressten Proben mit schneller Abkühlung deutet darauf hin, dass die höhere elektrische Leitfähigkeit gepresster Platten durch das Agglomerieren und nicht durch die Verdrängung der Rußpartikel zustande kommt.
- Das Ergebnis zeigt weiterhin, dass der Abbau der Rußstruktur beim Spritzgießen durch ein sehr heißes Spritzgießwerkzeug und eine langsame Abkühlgeschwindigkeit wieder kompensiert werden könnte. Die Rußpartikel können in der Schmelze agglomerieren und somit leitfähige Pfade ausbilden. Allerdings sind Zykluszeiten von mehr als 1,5 Stunden nicht praxisrelevant.

5.3.2 TEM-Aufnahme Probe heißes Werkzeuges und langsamer Abkühlung

Die Aufnahme der spritzgegossenen Probe, hergestellt mit heißem Werkzeug und bei langsamer Abkühlung (Abbildung 94), zeigt Strukturen, die der gepressten Platte ähnlich sind. Die Bildung von Pfaden ist aber in der Aufnahme der gepressten Platte³⁰ (Abbildung 95) besser zu erkennen.

³⁰ (Abbildung 95 ist zum Vergleich nochmal dargestellt. Die Aufnahme ist identisch mit der Aufnahme der gepressten Platte aus Abschnitt 4.2.3)

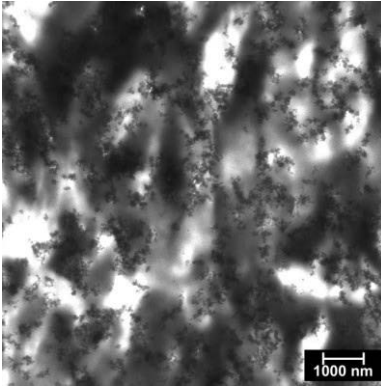


Abbildung 94: TEM-Aufnahme der Probe aus heißem Werkzeug mit langsamer Abkühlung (10.000-fache Vergrößerung)

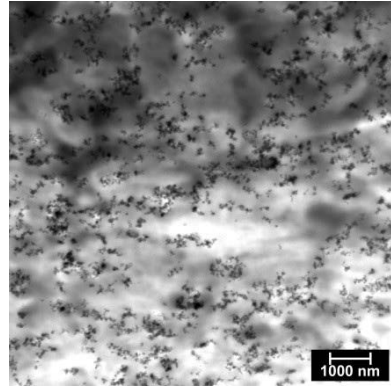


Abbildung 95: TEM-Aufnahme gepresste Platte des einmouligen Aufbaus. (10.000-fach Vergrößerung)

Die Abkühldauer auf 40 °C beträgt im heißen Spritzgießwerkzeug rund 1,5 Stunden und ist damit deutlich länger als in der Plattenpresse (ca. 1 Stunde).

Während des sehr langsamen Abkühlprozesses hat das Polypropylen mehr Zeit, um zu kristallisieren. Es ist zu erwarten, dass ein höherer Kristallisationsgrad auch anhand der DSC-Messung nachgewiesen werden kann.

5.3.3 DSC-Messung

Die DSC-Messung wird im Rahmen einer Masterstudienarbeit [96] durchgeführt. Untersucht werden Granulat-, spritzgegossene und gepresste Proben mit unterschiedlichen Rußgehalten. Zusätzlich wird die spritzgegossene Probe des heißen Werkzeugs mit langsamer Abkühlung untersucht.

Bei dieser vergleichenden DSC-Messung wird die Enthalpie zum Aufschmelzen (erste Heizkurve) der Enthalpie des Abkühlens (konstante Abkühlgeschwindigkeit 10 K/min) gegenübergestellt und auf den Anteil des Polymers bezogen.³¹ Nach [99] gilt: je geringer die Enthalpieände-

³¹ Da der Ruß während der DSC-Messung nicht schmilzt, aber eingewogen wird, wird die ermittelte Enthalpie auf den Masseanteil des Polymers berechnet

nung von Aufschmelzen zu Abkühlen desto höher der Kristallisationsgrad des aufgeschmolzenen Materials.

Anhand der Enthalpieänderung lassen sich somit Schlüsse auf den Kristallisationsgrad des vorherigen Verarbeitungsverfahrens ziehen:

Ergebnisse DSC-Messung

Als Ergebnis der DSC-Messung lässt sich festhalten, dass nach Weymann und Euler [96] das Beimischen von Ruß keinen Einfluss auf den Kristallisationsgrad hat. Wird die Schmelzeenthalpie nur auf den Polymeranteil bezogen, zeigt sich, dass der Kristallisationsgrad unabhängig vom Rußgehalt ist. Die DSC-Messung könnte daher auch nach [96] als „redundante Messung für die Bestimmung des Rußgehaltes verwendet werden“.

Weymann und Euler stellen weiter fest, dass nur die Abkühlgeschwindigkeit des vorherigen Verarbeitungsverfahrens zu unterschiedlichen Werten der Enthalpieänderung führt, und nicht der Rußgehalt.

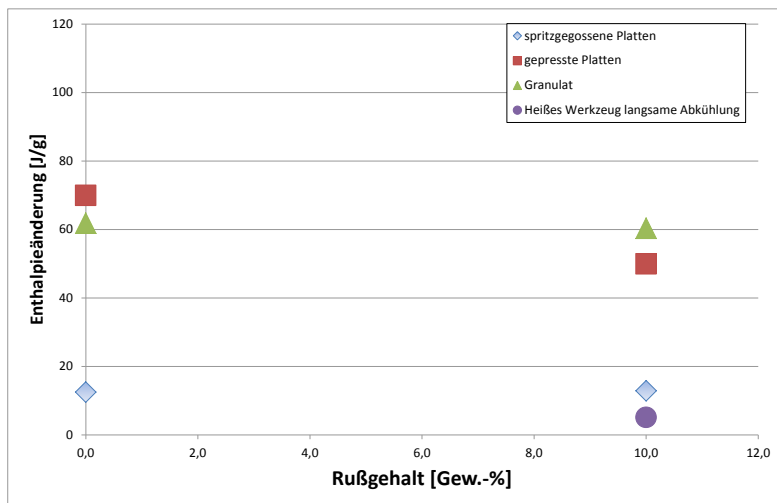


Abbildung 96: Enthalpieänderung von erster Heizkurve zur Abkühlkurve in Abhängigkeit des Rußgehaltes bei dem ungefüllten Polypropylen und bei einem Rußgehalt von 10 Gew.-%.

Abbildung 96 zeigt, dass nur bei den spritzgegossenen Proben eine geringe Verringerung der Enthalpie stattfindet. Bei den Granulat und gepressten Proben ist keine Änderung durch die Zugabe von 10 Gew.-% Ruß festzustellen.

Abbildung 96 zeigt außerdem, dass der Kristallisationsgrad beim Verfahren des Spritzgießens und bei den Granulatproben (schnelles Abkühlen) geringer ist als bei den gepressten Proben (langsameres Abkühlen).

Grund hierfür ist die erheblich längere Abkühlzeit beim Verfahren des Plattenpressens (ca. eine Stunde) im Vergleich zum Granulieren oder zum Spritzgießen. Durch die längere Abkühlphase kann sich ein höherer Kristallisationsgrad ausbilden.

Beim Compoundieren hingegen werden die Stränge unmittelbar nach Düsenaustritt in ein Wasserbad zum Kühlen geleitet, und somit wird die Kristallisation unterdrückt. Ähnlich verhält es sich mit den spritzgegossenen Proben. Diese werden in das auf 75 °C temperierte Spritzgießwerkzeug gespritzt und somit abgekühlt. Die Zykluszeit beim Verfahren des Spritzgießens beträgt ca. eine Minute.

Die Probe des heißen Werkzeuges bei langsamer Abkühlung hat sogar eine geringere Enthalpiedifferenz zwischen Aufschmelz- und Abkühlkurve als die gepresste Probe. Der höhere Kristallisationsgrad kommt dadurch zustande, dass das geheizte Spritzgießwerkzeug länger abgekühlt wird als das Werkzeug der Plattenpresse.

Zusammenfassung der DSC-Messung

- Die DSC-Messung ist geeignet, um den Anteil an Ruß im Probematerial zu bestimmen.
- Je nach Abkühlgeschwindigkeit verändert sich der Kristallisationsgrad von rußgefülltem PP.
- Die Probe aus dem heißen Werkzeug mit langsamer Abkühlung zeigt einen höheren Kristallisationsgrad als die gepressten Platten.

Es stellt sich aber weiterhin die Frage, ob die Rußpartikel aus den Sphärolithen gedrängt werden und ob Sphärolithe bei der Mischung mit Ruß in einem Polarisationsmikroskop zu erkennen sind.

5.3.4 Ergebnisse Polarisationsmikroskopie

Mit einem Polarisationsmikroskop werden durch polarisiertes Licht Doppelbrechungen dargestellt. So können die typischen Sphärolithstrukturen von teilkristallinen Thermoplasten sichtbar gemacht werden. Mit dem Polarisationsmikroskop soll untersucht werden, ob sich der Ruß bevorzugt in der amorphen oder auch in der kristallinen Phase anlagert, oder ob er sich in den Grenzbereichen der Sphärolithe anlagert.

Zunächst werden Dünnschnitte spritzgegossener Proben (10 Gew.-%) angefertigt. Es sind keine Strukturen erkennbar, weil das Licht die Dünnschnitte nicht durchdringen kann. Das liegt neben der schwierigen Präparation der Dünnschnitte auch an den vermutlich sehr vielen, aber kleinen Sphärolithen, die beim Kristallisieren gebildet werden. Sphärolith-ähnliche Strukturen können bei den TEM-Aufnahmen zumindest nicht erkannt werden. Es ist außerdem davon auszugehen, dass der Ruß in der PP-Matrix als Keimbildner agiert und somit zu sehr vielen und kleinen Sphärolithen führt.

Deshalb wird auf einem Brabender-Messkneter der Brabender GmbH & Co. KG, Duisburg, das Compound des dreimoduligen Aufbaus mit 5 Gew.-% Ruß auf 0,5, 1, 1,5, 2, 3 und 4 % verdünnt. Die Überlegung ist, dass damit die Anzahl an Keimbildnern reduziert und somit das Wachsen großen Sphärolithe unterstützt wird.

Die Mischung wird mit folgenden Parametern hergestellt:

- Drehzahl 30 U/min,
- Temperatur 240 °C,
- Mischdauer 5 Minuten.

Nach dem Mischen werden die Proben für das Polarisationsmikroskop präpariert: Ein Objektträger wird auf eine Heizplatte gelegt und auf 210 °C temperiert. Auf den Objektträger wird dann das verdünnte Material aufgegeben; es verhartete dort für 15 Minuten bei 210 °C.

Dann wird ein zweiter Objektträger auf das Probenmaterial gelegt und mit Gewichten beschwert, damit sich das geschmolzene Probenmaterial als dünner Film zwischen den beiden Objektträgern verteilen kann. Abbildung 97 zeigt den Heiztisch mit den geschmolzenen Proben für das Polarisationsmikroskop.

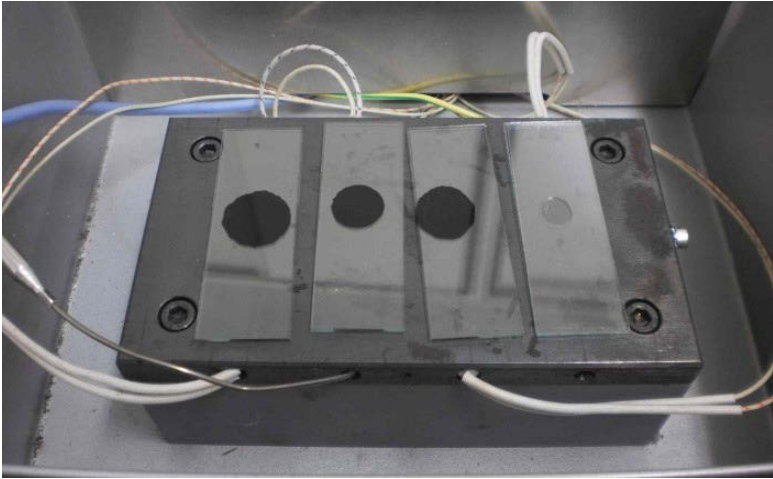


Abbildung 97: Heiztisch mit den Proben für das Polarisationsmikroskop

Nach der Heizphase verbleiben die Proben noch auf der Heizplatte. So sollen infolge langsamer Abkühlung möglichst große Sphärolithstrukturen entstehen. Diese Proben werden anschließend mit dem Polarisationsmikroskop untersucht.

In Abbildung 98 ist deutlich die aus der Literatur [17] bekannte α -Sphärolithstruktur des puren Polypropylens zu erkennen. Die Sphärolithe sind im Durchmesser ca. 50 μm groß.

Erst bei der Verdünnung auf einen Masseanteil von weniger als 2 Gew.-% Ruß kann das Licht die Proben so durchdringen, dass Strukturen zu erkennen sind.

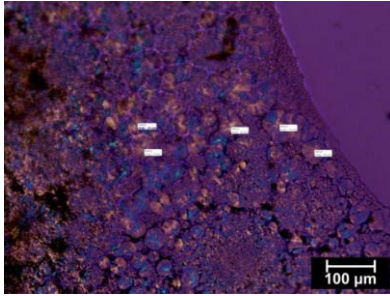


Abbildung 98: Aufnahme des Polypropylen ohne Ruß mit polarisiertem Licht

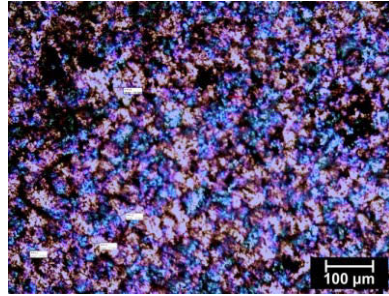


Abbildung 99: Aufnahme Polypropylen 1,5 Gew.-% Ruß mit polarisiertem Licht

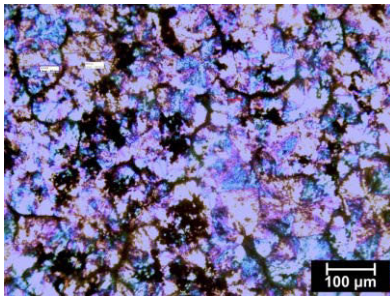


Abbildung 100: Aufnahme Polypropylen 1 Gew.-% Ruß mit polarisiertem Licht

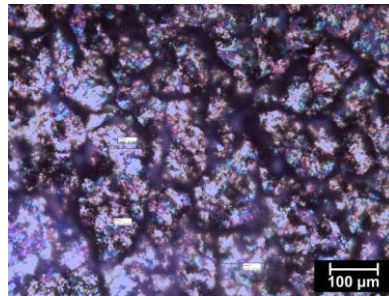


Abbildung 101: Aufnahme Polypropylen 0,5 Gew.-% Ruß mit polarisiertem Licht

Die Aufnahmen in Abbildung 99 (1,5 Gew.-%) bis Abbildung 101 (0,5 Gew.-% Ruß) lassen die Vermutung zu, dass der Ruß aus den kristallinen Bereichen heraus an die Grenzen der Sphärolithe gedrängt wird. Es ist außerdem davon auszugehen, dass mit höherem Rußgehalt der Ruß als Keimbildner fungiert und zu sehr vielen, aber sehr kleinen Sphärolithen führt. Die erkennbaren Strukturen in den Aufnahmen werden mit höherer Rußkonzentration kleiner, und zeigen nicht mehr die typische α -Sphärolithstruktur, aus Abbildung 98.

Zusammenfassung der Polarisationsmikroskopie

- Mit dem Polarisationsmikroskop kann die Sphärolithstruktur nur bei einem sehr geringen Masseanteil von Ruß sichtbar gemacht werden.
- Der Ruß scheint sich bevorzugt an den Sphärolithgrenzen des Polypropylens anzulagern.

Die Frage, ob die hohe Leitfähigkeit der gepressten Platten durch die Verdrängung des Rußes in die amorphen Bereiche zustande kommt, oder aufgrund der Agglomeration wurde prinzipiell in Abschnitt 5.3.1 beantwortet. Verantwortlich für die hohe elektrische Leitfähigkeit gepresster Platten ist das Agglomerieren der Rußpartikel in der Schmelze.

Die Interpretation der Ergebnisse wird dadurch erschwert, dass das Auflösungsvermögen des Mikroskops keine einzelnen Rußaggregate darstellen kann und die Sphärolithe der rußgefüllten Proben nicht die typische α -Sphärolithstruktur, aus Abbildung 98 zeigen. Weiterhin ist nach der Dissertation von Moneke [100] bekannt, dass amorphe Bereiche in einem Polarisationsmikroskop dunkel dargestellt werden, was die optische Abgrenzung zu den Rußpartikeln erschwert.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit untersucht den Einfluss der Verfahrenstechnik eines Planetwalzenextruders auf die elektrische Leitfähigkeit von rußgefüllten Polyolefinen. Dazu werden Probekörper mit den Verfahren des Plattenpressens und des Spritzgießens hergestellt und miteinander verglichen.

Ergebnis der Untersuchung ist, dass die Dosierung des Rußes direkt in die Schmelze bei den spritzgegossenen Platten zur besten elektrischen Leitfähigkeit führt. Der einmodulige Verfahrensaufbau in Verbindung mit wenigen Planetspindeln und damit verbunden mit wenig Auswalzvorgängen zeigt Vorteile gegenüber dem zwei- und dreimoduligen Aufbau. Die Auswirkung des Aufbaus des Planetwalzenextruders lässt sich bei spritzgegossenen Platten am besten bei einem Gehalt von 10 Gew.-% ausmachen. Aber auch bei höheren Gehalten an Ruß können Tendenzen nachgewiesen werden.

Ab einem Gehalt an Ruß von 12,5 Gew.-% ist die Perkolationschwelle bei spritzgegossenen Platten erreicht. Dies ist daran zu erkennen, dass eine weitere Erhöhung des Rußgehalts nicht mehr zu einer weiteren deutlichen Steigerung der Leitfähigkeit führt.

Weiterhin wird gezeigt, dass ein möglichst geringer spezifischer mechanischer Energieeintrag – möglichst geringe Drehzahl in Verbindung mit einem hohen Durchsatz – die elektrische Leitfähigkeit erhöht.

Den größeren Einfluss auf die Leitfähigkeit hat die Rußsorte. Mit dem hochstrukturierten Ruß Ensaco 350G kann die Perkolationschwelle spritzgegossener Platten bereits mit einem Rußgehalt von 7,5 Gew.-% überschritten werden. Sie zeigen Leitfähigkeiten, die mit dem Standardruß erst bei einem Gehalt von 12,5 Gew.-% erreicht werden.

Der Vergleich der Verarbeitungsverfahren ergibt, dass der Erfolg der Verfahrenstechnik des Planetwalzenextruders, die zu guten Ergebnissen bei spritzgegossenen Platten führt, nicht auf das Verfahren des Plattenpressens übertragbar ist.

So führt eine feinere Zerteilung der Rußpartikel, hervorgerufen durch mehr Überrollvorgänge im Planetwalzenextruder, zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit bei gepressten Platten, wohingegen eine geringere Durchmischung bei den spritzgegossenen Proben zu besserer elektrischer Leitfähigkeit führt.

Das Verfahren des Plattenpressens zeigt sich als nur bedingt geeignet, um auf den Einfluss des Planetwalzenextruders zu schließen. In der Polymerschmelze agglomerieren die Rußpartikel, und sie werden in die amorphen Bereiche gedrängt. Dadurch strukturiert sich der Ruß beim Pressvorgang neu. Dieser Vorgang führt zu einer deutlich höheren elektrischen Leitfähigkeit der gepressten Platten im Vergleich zu den spritzgegossenen Proben.

Gezeigt wird die neue Struktur anhand von Mikroskopie Aufnahmen. Um diese Erkenntnis zu verifizieren wurden nochmals Versuche mit spritzgegossenen und gepressten Platten jedoch - gegenüber der gehaltenen Versuchsreihe - mit stark geänderten Prozessparametern durchgeführt. Auch damit lässt sich herleiten, dass die höhere Leitfähigkeit gepresster Proben auf die Agglomeration der Rußpartikel in der Schmelze zurückzuführen ist.

Bei den mechanischen Eigenschaften ist eine Versprödung durch den Ruß erkennbar. Ein unmittelbarer Zusammenhang mit der Perkolationsschwelle (durchgängiges Ruß-Netzwerk) ist nicht zu erkennen.

Wie zu erwarten, nehmen die Kerbschlagzähigkeit, die Bruch- und Zugdehnung bei höheren Rußkonzentrationen ab, während die Kennwerte für den Elastizitätsmodul, die Bruchspannung und die Zugspannung sogar verbessert werden.

Abschließend kann festgestellt werden, dass der Planetwalzenextruder dazu geeignet ist, Ruß gefüllte Compounds auf Basis Polyolefiner Polymere herzustellen. Der Einfluss der Verfahrenstechnik des Planetwalzenextruders kann für zukünftige Arbeiten auf amorphe Polymere ausgeweitet werden. Auch ist es naheliegend, Vergleichsversuche mit anderen Extruder-systemen und Füllstoffen anzustellen. Dabei sollte dann nicht nur das Kriterium der elektrischen Leitfähigkeit im Vordergrund stehen, vielmehr birgt der Planetwalzenextruder ein großes Potenzial für das Compoundieren und es wird spannend bleiben, diese Verfahrenstechnik bezüglich ihrer praktischen Anwendungsmöglichkeiten weiter zu erforschen.

Literaturverzeichnis

- [1] WEKA BUSINESS MEDIEN GmbH: Extruder für leitfähige Kunststoffe - Doppelschneckenextruder für leitfähige Kunststoffe - Compoundieren, Granulieren - kunststoff-magazin.de. [http://www.kunststoff-magazin.de/Compoundieren-Granulieren/ Extruder-fuer-leitfaehige-Kunststoffe/Doppelschneckenextruder-fuer-leitfaehige-Kunststoffe.htm](http://www.kunststoff-magazin.de/Compoundieren-Granulieren/Extruder-fuer-leitfaehige-Kunststoffe/Doppelschneckenextruder-fuer-leitfaehige-Kunststoffe.htm), Zugriff am 01.08.2013
- [2] Grütter, H.; Trachsel, R.; Siegenthaler, H.-U. (2007): Ko-Kneter für Kabelcompounds. *Kunststoffe*(9), S. 1–4
- [3] Acosta, J. L.; Rodriguez, M.; Linares, A.; Jurado, J. R. (1990): Conductivity study on semicrystalline and amorphous polymers filled with conducting additives. *Polymer Bulletin* 24(1), S. 87-91
- [4] Feller, J. F. (2004): Conductive polymer composites: Influence of extrusion conditions on positive temperature coefficient effect of poly(butylene terephthalate)/poly(olefin)-carbon black blends. *Journal of Applied Polymer Science* 91(4), S. 2151–57
- [5] Feller, J.-F.; Petitjean, É. (2003): Conductive polymer composites(CPC): influence of processing conditions, shear rate and temperature on electrical properties of poly(butylene terephthalate)/poly(amide12-b-tetramethyleneglycol)– carbon black blends. *Macromolecular Symposia* 203(1), S. 309–16
- [6] Sumita, M.; Sakata, K.; Asai, S.; Miyasaka, K.; Nakagawa, H. (1991): Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black. *Polymer Bulletin* 25(2), S. 265–71
- [7] Knothe, J. M. (1996): Elektrische Eigenschaften von spritzgegossenen Kunststoffformteilen aus leitfähigen Compounds. Electrical properties of injection moulded plastic components out of conductive compounds. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen
- [8] Prokop, J. (2010): Entwicklung von Spritzgießsondervverfahren zur Herstellung von Mikrobautteilen durch galvanische Replikation. Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburg
- [9] Kaiser, R. L. (2008): Bipolarplatten für Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen aus thermisch und elektrisch hochleitfähigen

- gen thermoplastischen Kunststoffen. Rezeptierung, Herstellung, Charakterisierung und Anwendung. Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart
- [10] Kreuz, C. (2008): PEM-Brennstoffzellen mit spritzgegossenen Bipolarplatten aus hochgefülltem Graphit-Compound. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Duisburg
 - [11] Jimenez, G. (2006): Characterization of Poly(Methyl Methacrylate) and thermoplastic Polyurethane-Carbon Nanofiber Composites produced by chaotic Mixing. Dissertation, University of Akron, Akron
 - [12] Entex Rust & Mitschke GmbH (2012): Der_Planetwalzenextruder.pdf. http://www.entex.de/fileadmin/user_upload/Der_Planetwalzenextruder.pdf, Zugriff am 15.05.2013
 - [13] Baldassi, N.; Schäfer Sarah (2012): Einfluss der Pressparameter einer Plattenpresse auf den elektrischen Widerstand eines rußgefüllten PP Compounds. Forschungsprojekt, Hochschule Darmstadt, Darmstadt
 - [14] Domininghaus, H.; Elsner, P.; Eyerer, P.; Hirth, T. (2005): Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften. Berlin [u.a.], Springer, 6. Aufl.
 - [15] Leute, U. (1997): Kunststoffe und EMV. Elektromagnetische Verträglichkeit mit leitfähigen Kunststoffen ; mit 9 Tabellen. München [u.a.], Hanser
 - [16] Kaiser, W. (2007): Kunststoffchemie für Ingenieure. Von der Synthese bis zur Anwendung. München, Hanser, 2. Aufl.
 - [17] Menges, G. (2011): Werkstoffkunde Kunststoffe. München, Hanser, Carl, 6. Aufl.
 - [18] Iijima, S. (1991): Helical microtubules of graphitic carbon. Nature 354(6348), S. 56–58
 - [19] Reilly, R. M. (2007): Carbon Nanotubes: Potential Benefits and Risks of Nanotechnology in Nuclear Medicine. Journal of Nuclear Medicine 48(7), S. 1039–42
 - [20] Hirsch, A. (2002): Funktionalisierung von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren. Angewandte Chemie 114(11), S. 1933
 - [21] Iijima, S. (2002): Carbon nanotubes: past, present, and future. Physica B: Condensed Matter 323(1-4), S. 1–5

- [22] Brand, L.; Gierlings, M.; Hoffknecht, A.; Wagnber, V. (2009): Kohlenstoff-Nanoröhren: Potenziale einer neuen Materialklasse für Deutschland, Düsseldorf
- [23] Greßler, S.; Fries Rene; Simko, M. (2011): Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Carbon Nanotubes) – Teil I: Grundlagen, Herstellung, Anwendung. <http://epub.oeaw.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/dossier022.pdf>, Zugriff am 23.3.13
- [24] Huang, J.-C. (2002): Carbon black filled conducting polymers and polymer blends. *Advances in Polymer Technology* 21(4), S. 299–313
- [25] Donnet, J.-B.; Bansal, R. C.; Wang, M.-J. (Hg.) (1993): Carbon black. Science and technology. New York, Dekker, 2. Aufl.
- [26] Schmidt, H. (2003): ¹²⁹Xe-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Carbon Black und Graphit. Dissertation, Universität Duisburg – Essen, Duisburg
- [27] Watson, A. Y.; Valberg, P. A. (2001): Carbon Black and Soot: Two Different Substances. *AIHAJ - American Industrial Hygiene Association* 62(2), S. 218–28
- [28] International Carbon Black Association (ICAB) (2004): Carbon Black User's Guide. Safety, Health, & Environmental Information. Figure 2. Sequence of Structure Development, page 3 <http://www.carbon-black.org/carbonblackuserguide.pdf>, Zugriff am 22.03.2013
- [29] Degussa-Hüls AG (Hg.): Was ist Ruß? Geschäftsbereich Füllstoffsysteme und Pigmente, Frankfurt/Main
- [30] Mair, H. J.; Roth, S. (1989): Elektrisch leitende Kunststoffe. München, Carl Hanser, 2. Aufl.
- [31] Schuell, V.; Hartmut Schäufele (2008): Carbon Blacks für leitfähige Kunststoffe. In: Werkstoffe mit nichtlinearen dielektrischen Eigenschaften. Vorträge des ETG-Workshops am 13. März 2008 in Stuttgart ; mit CD-ROM, Hg. Kindersberger, J., Berlin, Offenbach, VDE-Verl, S. 49–55
- [32] DIN 53206 (1972): Teilchengrößenanalyse 53206. Berlin, Beuth
- [33] Oppermann, B. (1994): Einfluss der Russdispersion auf die elektrische Leitfähigkeit von Kautschukmischungen. Dissertation, Universität Hannover, Hannover

- [34] Gilg, R. G.: Leitruß und andere Pigmente für leitfähige Kunststoffe. In: Aufbereitungstechnik 2003, S. 73–98
- [35] Cabot Corporation, M. U. (2010): Verarbeitungsrichtlinien für CABELEC® Compounds. Page 4 Bild Struktur und Eigenschaften von Russ <http://www.cabot-corp.com/wcm/download/en-us/cc/CA%20Processing%20Guide%20German%20108124.pdf>, Zugriff am 23.03.2013
- [36] Sherman, R. D.; Middleman, L. M.; Jacobs, S. M. (1983): Electron transport processes in conductor-filled polymers. *Polymer Engineering and Science* 23(1), S. 36–46
- [37] Hauf, G. S. (1993): Herstellung und Analyse von russgefüllten mehrphasigen Blends. Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, Darmstadt
- [38] Wabner, A. (2001): Beitrag zur Kurzschlussstrombegrenzung mit leitfähigen Polymercompounds in der Niederspannungsebene. Dissertation, Technischen Universität Chemnitz, Chemnitz
- [39] Schubert, H. (1979): Grundlagen des Agglomerierens. *Chemie Ingenieur Technik* 51(4), S. 266–77
- [40] Lee, G. J.; Suh, K. D.; Im, S. S. (1998): Study of electrical phenomena in carbon black-filled HDPE composite. *Polymer Engineering & Science* 38(3), S. 471–77
- [41] Schulze, D. (2009): Pulver und Schüttgüter. Fließeigenschaften und Handhabung. Berlin, Springer, 2. Aufl.
- [42] Schüler, R. (1994): Entwicklung polymerer Verbundwerkstoffe mit elektrischer Leitfähigkeit. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg
- [43] Ziff, R. M. (1984): aggregation kinetics via smoluchowski equation. In: *Kinetics of Aggregation and Gelation. International Topical Conference : Papers*, Hg. Family, F.; Landau, D. P., North Holland, S. 191–99
- [44] Wu, G.; Asai, S.; Zhang, C.; Miura, T.; Sumita, M. (2000): A delay of percolation time in carbon-black-filled conductive polymer composites. *Journal of Applied Physics* 88(3), S. 1480
- [45] Deng, H.; Skipa, T.; Zhang, R.; Lellinger, D.; Bilotti, E.; Alig, I.; Peijs, T. (2009): Effect of melting and crystallization on the

- conductive network in conductive polymer composites. *Polymer* 50(15), S. 3747–54
- [46] Probst, N.; van Bellinghen, C.; van den Bergh, H. (2009): Compounding with conductive carbon black. *Plastics, Additives and Compounding* 11(3), S. 24–27
- [47] Rauh, H.-G.; Krobok Martin Weiß Michael (2012): DE102011105675
- [48] BOURNS, I. (2008): bourns_mf_ptc_short_form. http://www.bourns.com/data/global/pdfs/bourns_mf_ptc_short_form.pdf, Zugriff am 03.05.2013
- [49] Hong, C.-M.; Kim, J.; Jana, S. C. (2004): Shear-induced migration of conductive fillers in injection molding. *Polymer Engineering and Science* 44(11), S. 2101–09
- [50] Bigg, D. M. (1984): An Investigation of the Effect of Carbon Black Structure, Polymer Morphology, and Processing History on the Electrical Conductivity of Carbon-Black-Filled Thermoplastics. *Journal of Rheology* 28(5), S. 501–16
- [51] Feng, J.; Li, J.; Chan, C.-M. (2002): Distribution of carbon black in semicrystalline polypropylene studied by transmission electron microscopy. *Journal of Applied Polymer Science* 85(2), S. 358–65
- [52] Kato, H.; Miyashita, Y. (Hg.) (1990): Qualification of the electrical conductivity of carbon black filled polymeric materials
- [53] Yu, J.; Zhang, L. Q.; Rogunova, M.; Summers, J.; Hiltner, A.; Baer, E. (2005): Conductivity of polyolefins filled with high-structure carbon black. *Journal of Applied Polymer Science* 98(4), S. 1799–805
- [54] Degussa-Huels AG (Hg.): Schriftenreihe Pigmente. Ruß für leitfähige Kunststoffe Nummer. Geschäftsbereich Füllstoffsysteme und Pigmente
- [55] Gilg, R. (1977): Ruß für leitfähige Kunststoffe. *Kunststoffberater* 22(5), S. 262–65
- [56] Miyasaka, K.; Watanabe, K.; Jojima, E.; Aida, H.; Sumita, M.; Ishikawa, K. (1982): Electrical conductivity of carbon-polymer composites as a function of carbon content. *Journal of Materials Science* 17(6), S. 1610–16

- [57] Cheah, K.; Simon, G. P.; Forsyth, M. (2001): Effects of polymer matrix and processing on the conductivity of polymer blends. *Polymer International* 50(1), S. 27–36
- [58] Rumpf, H. C. H. (1970): Zur Theorie der Zugfestigkeit von Agglomeraten bei Kraftübertragung an Kontaktpunkten. *Chemie Ingenieur Technik - CIT* 42(8), S. 538–40
- [59] Probst, N. (1993): Conducting Carbon Black. In: *Carbon black. Science and technology*, Hg. Donnet, J.-B.; Bansal, R. C. et al., New York, Dekker, 2. Aufl., S. 271–88
- [60] Lee, B.-L. (1992): Electrically conductive polymer composites and blends. *Polymer Engineering and Science* 32(1), S. 36–42
- [61] Bierdel, M. (2007): Der gleichläufige Doppelschneckenextruder. Grundlagen, Technologie, Anwendungen. München, Hanser
- [62] Martin, G. A. (1972): Untersuchung der Homogenisierfunktion von Einschneckenextrudern für die Kunststoffverarbeitung. Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart
- [63] Rwei, S. P.; Manas-Zloczower, I.; Feke, D. L. (1991): Characterization of agglomerate dispersion by erosion in simple shear flows. *Polymer Engineering and Science* 31(8), S. 558–62
- [64] Hornig, R. (2009): Beschreibung mikro-rheologischer Vorgänge und resultierender Verbundstrukturen beim Elastomermischprozeß im Innenmischer durch rheologische Untersuchungen. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle
- [65] Rong; Ding, W.; Mädler, L.; Ruoff, R. S.; Friedlander, S. K. (2006): Mechanical Properties of Nanoparticle Chain Aggregates by Combined AFM and SEM: Isolated Aggregates and Networks. *Nano Letters* 6(12), S. 2646–55
- [66] Friedl-Haarde, S. (1991): Die Homogenität der elektrischen Leitfähigkeit von Ruß-Polymer-Mischungen. Dissertation, Universität Hannover, Hannover
- [67] Verein Deutscher Ingenieure (Hg.) (1998): Mischungsherstellung - der Kernbereich der Elastomerverarbeitung. Verein Deutscher Ingenieure, VDI -Gesellschaft Kunststofftechnik. Düsseldorf, VDI-Verlag
- [68] Gilg, R. (1977): Ruß für leitfähige Kunststoffe 2. Teil. *Kunststoffberater* 22(6), S. 312–21

-
- [69] Wan, Y.; Xiong, C.; Yu, J.; Wen, D. (2005): Effect of processing parameters on electrical resistivity and thermo-sensitive properties of carbon-black/styrene-butadiene-rubber composite membranes. *Composites Science and Technology* 65(11-12), S. 1769-79
- [70] van Bellingen, C.; Probst, N.; Grivei, E. (2006): Meeting application requirements with conductive carbon black. *Journal of Vinyl and Additive Technology* 12(1), S. 14–18
- [71] Hensen, F.; Knappe, W.; Potente, H. (1989): *Handbuch der Kunststoff-Extrusionstechnik. - 1. Grundlagen*. München, Hanser
- [72] Chung, C. I. (2011): *Extrusion of polymers. Theory and practice*. Munich, Cincinnati, Hanser Publishers; Hanser Publications, 2. Aufl.
- [73] Greif, H. (2004): *Technologie der Extrusion. Lern- und Arbeitsbuch für die Aus- und Weiterbildung*. München, Wien, Hanser
- [74] Verein Deutscher Ingenieure (Hg.) (1993): *Mischen von Kunststoff- und Kautschukprodukten*. Düsseldorf, VDI-Verlag
- [75] Schönert, K. (2005): Mechanische Grundvorgänge und Mikroprozesse: Abschnitt 3.4. In: *Handbuch der mechanischen Verfahrenstechnik. Partikeleigenschaften, Mikroprozesse, Makroprozesse, Zerteilen, Agglomerieren, Trennen, Mischen, Schüttgut*, Hg. Schubert, H., Weinheim, Wiley-VCH, S. 183–212
- [76] Pahl, M. (1983): *Mischen von Kunststoffen*. Düsseldorf, VDI-Verlag
- [77] Malzahn, T. (2009): *Planetwalzenextruder allgemein. Präsentation*. Bochum
- [78] Eyerer, P. (2008): *Polymer engineering. Technologien und Praxis; mit 155 Tabellen*. Berlin, Heidelberg, Springer
- [79] Johannaber, F. (2004): *Kunststoff-Maschinenführer*. München, Hanser, 4. Aufl.
- [80] Michaeli, W. (2006): *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*. München u.a, Hanser, 5. Aufl.
- [81] Entex Rust & Mitschke GmbH: *Einsatzgebiete Planetwalzenextruder*. <http://www.entex-bochum.de/index.php?id=3>, Zugriff am 15.05.2013
- [82] (2010): *Entex_The_Film2010*

- [83] Greger, M. (2012): Entwicklung einer verstellbaren Dispergier-ringtechnik für Planetwalzenextruder. Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin
- [84] Gerdon, M. (2010): Untersuchen verschiedener Planetsspindel-konzepte im Bezug auf Druckaufbau, Förderverhalten und Ener-gieeinbringung. Bachelorarbeit, Hochschule Darmstadt, Darm-stadt
- [85] Birr, T. (2009): Einfluss verschiedener Dispergierringe in Pla-netwalzen-Extrudern. Bachelorarbeit, Hochschule Darmstadt, Darmstadt
- [86] Radovanovic, I. (2007): Verarbeitung und Optimierung der Re-zeptur von Wood Plastic Composites (WCP). Dissertation, Uni-versität Osnabrück, Osnabrück
- [87] Rudloff, J.; Bastian, M.; Heidemeyer, P.; Kretschmer, K. (2011): Modellierung von Planetwalzenextrudern. Kunststoffe(6), S. 55–58
- [88] Limper, A.; Seibel, S.; Fattmann, G. (2002): Compounding Unit Planetary Roller Extruder. Macromolecular Materials and Engi-neering 287(11), S. 815–23
- [89] Limper, A.; Seibel, S.; Wefelmeier, C.-J.; Roth, M. (2002): Ho-mogene Compounds. Kämmende Spindeln verbessern die Mischwirkung im Planetwalzenextruder. Kunststoffe 92(11), S. 83–86
- [90] HA Hessen Agentur GmbH (2009): Nanotechnologie in Kunst-stoff Innovationsmotor Verarbeitung Anwendung. [http://www.hessen-nanotech.de/mm/NanoKunststoff_ Nanotech-nologie_Kunststoff_Innov_ationsmotor_Verarbeitung_ Anwen-dung.pdf#page=50](http://www.hessen-nanotech.de/mm/NanoKunststoff_Nanotech-nologie_Kunststoff_Innov_ationsmotor_Verarbeitung_Anwen-dung.pdf#page=50), Zugriff am 14.05.2013
- [91] DIN IEC 60093 (1993): Prüfverfahren für den spezifischen Durchgangswiderstand und den spezifischen Oberflächenwider-stand von festen, elektrisch isolierenden Werkstoffen 93. Berlin, Beuth
- [92] DIN EN ISO 3915 (1999): Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes von leitfähigen Kunststoffen 3915. Berlin, Beuth

-
- [93] TIMCAL: TIMCAL ENSACO™ 250G Conductive Carbon Black. <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?MatGUID=0814d0edad5349869a9f15273085a968>, Zugriff am 06.06.2013
- [94] Timcal Ltd., C.-B. (2008): Carbon additives for polymer compounds. Timcal Ltd., CH-Bodio, Bodio
- [95] Thommen, H. (1994): Herstellen von rußgefüllten Compounds. *Plastverarbeiter* 45(1), S. 64–69
- [96] Weyhmann, A.; Euler, D. (12 2012): DSC – Analyse verschiedener Polypropylen-Compounds in Abhängigkeit von unterschiedlichen Rußgehalten und Verarbeitungsprozessen. Forschungsprojekt, Hochschule Darmstadt, Darmstadt
- [97] Dr. Holger Lüttke (2013): Rußagglomerate auf Kunststoff - (TEM) Bericht. Datinf GmbH
- [98] Total Petrochemical (2009): Technical Datasheet PPH_9020. http://www.totalrefiningchemicals.com/SiteCollectionDocuments/Technical%20Datasheets/PPH_09020.pdf, Zugriff am 27.07.2013
- [99] Ehrenstein, G. W.; Riedel, G.; Trawiel, P. (2003): Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen. München, Hanser, 2. Aufl.
- [100] Martin Moneke (2001): Die Kristallisation von verstärkten Thermoplasten während der schnellen Abkühlung und unter Druck. Dissertation, Technischen Universität Darmstadt, Darmstadt

Anhang

Spindelart	Rußgehalt [Gew.-%]	Reihenfolge der Herstellung	Anzahl	Temperatur [°C]
Noppen	20	1	3	240
	30	7	3	240
	20	2	3	190
	30	8	3	190
	20	3	6	240
	30	4	6	240
	20	6	6	190
	30	5	6	190
Standard	20	14	3	240
	30	13	3	240
	20	16	3	190
	30	15	3	190
	20	10	6	240
	30	9	6	240
	20	11	6	190
	30	12	6	190
TT2	20	21	3	240
	30	22	3	240
	20	23	3	190
	30	24	3	190
	20	17	6	240
	30	18	6	240
	20	19	6	190
	30	20	6	190

Tabelle 9: Versuchsplan zur Untersuchung der Anzahl der Planetenspindeln, der Spindelgeometrie und der Verarbeitungstemperatur

	Rußgehalt 10%				
Drehzahl U/min	50		75		
Massedurchsatz kg/h	20				
	Rußgehalt 20%				
Drehzahl U/min	25	50	75	100	
Massedurchsatz kg/h	10				
	Rußgehalt 30%				
Drehzahl U/min	25	50	75	100	125
Massedurchsatz kg/h	16				
	Rußgehalt 40%				
Drehzahl U/min	25	50	75	100	
Massedurchsatz kg/h	10				
	Rußgehalt 50%				
Drehzahl U/min	75	100	125	150	
Massedurchsatz kg/h	16				

Tabelle 10: Versuchsplan zur Erfassung des Einflusses der spezifischen mechanischen Energie

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schema für die Herstellungsvarianten der Probekörper	5
Abbildung 2:	Schema und Ablauf der Untersuchungen am Planetwalzenextruder	6
Abbildung 3:	Einwandige CNTs (A) und mehrwandige CNTs (B) aus [19] in Anlehnung an [20, 21]	9
Abbildung 4:	Schema eines Furnaceruß-Reaktors [29]	11
Abbildung 5:	Entwicklung der Struktur von Industrieruß [28]	13
Abbildung 6:	Schematische Darstellung der angestrebten Eigenschaften des Rußes für eine hohe elektrische Leitfähigkeit [35]	14
Abbildung 7:	Bereiche der Perkolation	16
Abbildung 8:	Computersimulation zur Agglomeration von Partikeln unter Einfluss der brownischen Bewegung (chronologisch von links nach rechts) aus [42] nach [43]	18
Abbildung 9:	Gemessener elektrischer Widerstand beim Tempern von Ruß gefüllten Polypropylen-Proben in einem auf 162 °C beheizten Ofen [45] (vier Proben mit 5, 10, 15 und 20 Gew.-% Ruß). Der Pfeil zeigt den Zeitpunkt der Abkühlung auf Raumtemperatur an.	20
Abbildung 10:	Schema einer selbstrückstellender Sicherung [48]	21
Abbildung 11:	Schematische Darstellung des Widerstands in Abhängigkeit von der Mischzeit [59]	25
Abbildung 12:	Zerteilgüte von Ruß in Abhängigkeit von Verweilzeit und aufgebrachtter Schubspannung [61]	26
Abbildung 13:	Abbau von Rußagglomeraten beim mechanischem Mischen in eine Kautschukmatrix [67]	27
Abbildung 14:	Durchgangswiderstand in Abhängigkeit vom Rußgehalt für ein Polypropylen homopolymer mit unterschiedlichen Schmelzefließraten [46]	31

Abbildung 15: Vergleich der Herstellungsverfahren Spritzgießen und Extrusion [46]: Unterschiede der elektrischen Leitfähigkeit sind bis zu einem Anteil an Ruß von 16 Gew.-% auszumachen.	31
Abbildung 16: Einfluss der Drehzahl beim Compoundieren mit einem Doppelschneckenextruder auf die Leitfähigkeit spritzgegossener Platten (CB 4 = Ensaco 250G) [70]..	32
Abbildung 17: Schematische Darstellung verschiedener Beanspruchungsarten und Zerkleinerungsmechanismen von Partikeln [75].....	34
Abbildung 18: Schnitt durch einen verzahnten Walzenzylinder mit Zentralspindel und Planetenspindeln [77]	35
Abbildung 19: Planetenspindeltypen für einen Planetwalzenextruder [77]	38
Abbildung 20: Bewegungsablauf von Planetenspindeln und Hauptspindel im Planetwalzenextruder [85]	40
Abbildung 21: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit unterschiedlicher Compoundierv Verfahren [90]	42
Abbildung 22: Schaltbild für die Messung des spezifischen Durchgangswiderstandes [91].....	44
Abbildung 23: Schaltbild für die Messung des spezifischen Oberflächenwiderstands [91].....	44
Abbildung 24: Messelektroden zur Messung des spezifischen elektrischen Widerstands leitfähiger Kunststoffe [92].	44
Abbildung 25: Schaltbild zur Messung des spezifischen elektrischen Widerstands leitfähiger Kunststoffe [92]	44
Abbildung 26: Planetwalzenextruder dreimoduliger Aufbau	46
Abbildung 27: Anordnung der Dosierer	49
Abbildung 28: Trichter mit Elektrovibrator, Rohren und Entlüftungsrohr	50
Abbildung 29: Schematische Darstellung des Trichters	50
Abbildung 30: Sidefeeder	51
Abbildung 31: Nahaufnahme des Sidefeeders	51
Abbildung 32: Fließkurven des PP bei verschiedenen Temperaturen ..	52

Abbildung 33: Plattenpresse und Werkzeug	56
Abbildung 34: Messvorrichtung zur Ermittlung des Widerstands an einer spritzgegossenen Platte.....	58
Abbildung 35: Kontaktierung der Kupferstifte mit Krokodilklemmen	58
Abbildung 36: Vergleich der Auswerteverfahren	59
Abbildung 37: Streubereiche des Durchgangswiderstands in Abhängigkeit der Rußkonzentration [95]	60
Abbildung 38: Aufbau Planetwalzenextruder zur Untersuchung des spezifischen mechanischen Energieeintrages	65
Abbildung 39: Gemessener Widerstand in Abhängigkeit vom spezifischen mechanischen Energieeintrag bei 10 Gew.-% Ruß	66
Abbildung 40: Gemessener Widerstand in Abhängigkeit vom spezifischen mechanischen Energieeintrag bei 20 Gew.-% Ruß	68
Abbildung 41: Gemessener Widerstand in Abhängigkeit vom spezifischen mechanischen Energieeintrag bei 30 Gew.-% Ruß	69
Abbildung 42: Gemessener Widerstand in Abhängigkeit vom spezifischen mechanischen Energieeintrag bei 40 Gew.-% Ruß	70
Abbildung 43: Aufbau Planetwalzenextruder für die Untersuchung von Planetspindeltyp, Anzahl und Verarbeitungstemperatur.....	72
Abbildung 44: Mittelwerte der Faktoren spritzgegossener Platten mit einem Rußgehalt von 30 Gew.-%	73
Abbildung 45: Mittelwerte der Faktoren spritzgegossener Platten mit einem Rußgehalt von 20 Gew.-%	74
Abbildung 46: Mittelwerte der Faktoren gepresster Platten mit einem Rußgehalt von 20 Gew.-%	76
Abbildung 47: Aufbau Planetwalzenextruder zur Untersuchung des einmoduligen Aufbaus.....	79
Abbildung 48: Perkolationskurven beim einmoduligen Aufbau	80
Abbildung 49: Granulat, 10 Gew.-% (100-fache Vergrößerung).....	82

Abbildung 50: Gepresste Platte, 10 Gew.-% (200-fache Vergrößerung)	82
Abbildung 51: Spritzgegossene Platte, 10 Gew.-% (200-fache Vergrößerung)	82
Abbildung 52: Granulat, 20 Gew.-% Ruß (100-fache Vergrößerung) ..	82
Abbildung 53: Gepresste Platte, 20 Gew.-% Ruß (200-fache Vergrößerung)	82
Abbildung 54: Spritzgegossene Platte:, 20 Gew.-% Ruß (200-fache Vergrößerung)	82
Abbildung 55: Ausschnitt Granulat, 10 Gew.-% Ruß.....	83
Abbildung 56: Ausschnitt gepresste Platte, 10 Gew.-% Ruß.....	83
Abbildung 57: Ausschnitt spritzgegossene Platte, 10 Gew.-% Ruß.....	83
Abbildung 58: Granulat (10.000-fache Vergrößerung)	84
Abbildung 59: Gepresste Platte (10.000-fache Vergrößerung)	84
Abbildung 60: Spritzgegossene Platte (10.000-fache Vergrößerung) ..	84
Abbildung 61: Bildmaterial der Granulatprobe	86
Abbildung 62: Bildmaterial der gepressten Probe	86
Abbildung 63: Bildmaterial der gespritzten Probe.....	86
Abbildung 64: Aufbau Planetwalzenextruder zur Untersuchung des zweimoduligen Aufbaus	88
Abbildung 65: Perkulationskurven beim zweimoduligen Aufbau	89
Abbildung 66: Aufbau Planetwalzenextruder zur Untersuchung des zweimoduligen Aufbaus mit Sidefeeder	91
Abbildung 67: Perkulationskurven Sidefeeder zweimodulig.....	92
Abbildung 68: Lichtmikroskopische Aufnahme spritzgegossener Platte mit einem Rußanteil von 10 Gew.-%.....	93
Abbildung 69: Spritzgegossene Platte des Sidefeederaufbaus (10.000-fache Vergrößerung)	95
Abbildung 70: Spritzgegossene Platte des einmoduligenaufbaus (10.000-fache Vergrößerung)	95
Abbildung 71: Aufbau Planetwalzenextruder zur Untersuchung des zweimoduligen Aufbaus mit der Rußsorte Ensaco 350G.....	95

Abbildung 72: Perkulationskurven Ensaco 350G zweimoduliger Aufbau	96
Abbildung 73: Spritzgegossene Platte des Ensaco 350G (10.000-fache Vergrößerung).....	97
Abbildung 74: Spritzgegossene Platte des einmoduligenaufbaus (10.000-fache Vergrößerung).....	97
Abbildung 75: Aufbau Planetwalzenextruder zur Untersuchung des dreimoduligen Aufbaus	98
Abbildung 76: Perkulationskurven des dreimoduligen Aufbaus	99
Abbildung 77: Spritzgegossene Platte aus dem dreimoduligen Aufbau mit einem Rußgehalt von 10 Gew.-%.....	100
Abbildung 78: Kerbschlagzähigkeit in Abhängigkeit vom Rußgehalt	101
Abbildung 79: Zugmodul in Abhängigkeit vom Rußgehalt	102
Abbildung 80: Zugfestigkeit in Abhängigkeit vom Rußgehalt.....	103
Abbildung 81: Dehnung der Zugfestigkeit in Abhängigkeit vom Rußgehalt	103
Abbildung 82: Bruchspannung in Abhängigkeit vom Rußgehalt	104
Abbildung 83: Bruchdehnung in Abhängigkeit vom Rußgehalt.....	105
Abbildung 84: Perkulationskurven gepresster Platten aller durchgeführten Aufbauten	108
Abbildung 85: Perkulationskurven der spritzgegossenen Platten aller durchgeführten Aufbauten	110
Abbildung 86: Spezifischer mechanischer Energieeintrag bei allen Aufbauten des Planetwalzenextruders	111
Abbildung 87: Beanspruchung im Einfüllbereich	113
Abbildung 88: Beanspruchung zu Beginn des Verfahrenteils	114
Abbildung 89: Beanspruchung zu Beginn des Aufschmelzens	115
Abbildung 90: Beanspruchung im Bereich des Düsenaustrages.....	116
Abbildung 91: Neues Presswerkzeug zum schnellen Abkühlen. Geheizt wird elektrisch mit dem Heizband für Spritzgießzylinder	118
Abbildung 92: Mit Granulat befülltes Presswerkzeug mit Stempel und Probekörper mit Kupferstiften (links)	118

Abbildung 93: Der Widerstand in Abhängigkeit des Verarbeitungsverfahrens mit dem Compound des dreimoduligen Aufbaus. Jeweils 10 Gew.-% Ruß.....	119
Abbildung 94: TEM-Aufnahme der Probe aus heißem Werkzeug mit langsamer Abkühlung (10.000-fache Vergrößerung).	121
Abbildung 95: TEM-Aufnahme gepresste Platte des einmouligen Aufbaus. (10.000-fach Vergrößerung)	121
Abbildung 96: Enthalpieänderung von erster Heizkurve zur Abkühlkurve in Abhängigkeit des Rußgehaltes bei dem ungefüllten Polypropylen und bei einem Ruß- gehalt von 10 Gew.-%.....	122
Abbildung 97: Heiztisch mit den Proben für das Polarisations- mikroskop	125
Abbildung 98: Aufnahme des Polypropylens ohne Ruß mit polarisiertem Licht.....	126
Abbildung 99: Aufnahme Polypropylen 1,5 Gew.-% Ruß mit polarisiertem Licht.....	126
Abbildung 100: Aufnahme Polypropylen 1 Gew.-% Ruß mit polarisiertem Licht.....	126
Abbildung 101: Aufnahme Polypropylen 0,5 Gew.-% Ruß mit polarisiertem Licht.....	126

01: Biangardi, Harald J.: Bestimmung der Orientierung und molekularen Ordnung in Polymeren. -

1980. - 145 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-0737-7

vergriffen

02: Kristukat, Peter: Verhalten von teilkristallinen Thermoplasten beim Pressrecken und dabei erreichbare Eigenschaften von POM. - 1980. - 137 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-0738-5

vergriffen

03: Arnold, Gerhart: Pressrecken zum Einbringen orientierter Bereiche für Konstruktionsteile aus teilkristallinen Thermoplasten. - 1980. - 140 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-0739-3

vergriffen

04: Käufer, Helmut; Burr, August; Hüppe, Reinhard u.a.: Wissenschaftliche Arbeiten und Einrichtung der Kunststofftechnik. - 1980. - 118 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-0740-4

vergriffen

05: Hofbauer, Lothar: Entwicklung einer Kalenderausformtheorie und beispielhafte technische und wirtschaftliche Erprobung an PVC-Folien. - 1981. - 210 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-0750-4

vergriffen

06: Jitschin, Michael: Entwicklung eines Konstruktionskatalogs mit Lösungssammlungen schnappbarer Form- und Kraftschlussverbindungen an Kunststoffteilen und beispielhafte Anwendungen. - 1981. - 129 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-0763-6

vergriffen

07: Zapf, Wolfgang: Verhalten und Beurteilung stoßbelasteter Kunststoffbauteile. - 1981. - 127 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-0764-4

vergriffen

08: Naranjo-Carvajal, Alberto; Burr, August: Abkühlungsbeschreibung bei Thermoplasten im Spritzgieß-Prozess durch Kombinierung experimenteller und rechnerischer Methoden in FORTRAN IV. - 1981. - 49 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-0771-7

vergriffen

09: Rautenberg, Lutz: Walzgereckte Thermoplastplatten, ihre Technologie, Eigenschaften und Strukturen. - 1982. - 205 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-0810-1

vergriffen

10: Burr, August: Spritzgießpressrecken thermoplastischer Formteile am Beispiel von Zahnrädern aus Polyoximethylen. - 1983. - 148 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-0811-X

vergriffen

11: Käufer, Helmut; Huppe, Reinhard; Mähler, Dieter u.a.: Anwendungstechnische Arbeiten aus der Polymer-technik. - 1983. - 123 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-0835-7

vergriffen

12: Käufer, Helmut; Thomssen, Udo u.a.: Verarbeitungstechnische und konstruktive Arbeiten aus der Polymertechnik. - 1983. - 127 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-0938-8

vergriffen

13: Käufer, Helmut; Fischer, Klaus D.; u.a.: Erarbeitung von Beurteilungsverfahren für angeklebte Fassaden-Verkleidung. - 1984. - 90 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-0965-5

vergriffen

14: Woite, Bernd F.: Beitrag zur Dimensionierung statisch und stoßartig belasteter Platten und Sandwichplatten aus Thermoplasten. - 1984. - 275 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-0966-3

vergriffen

15: Thomssen, Udo: Gestaltung gewölbter Körper am Beispiel spritzgegossener Halbkugelschalen aus Thermoplasten. - 1984. - 186 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-1033-5

vergriffen

16: Hüppe, Reinhard: Sensoreinsatz zur direkten, kontinuierlichen Erfassung und Regelung von Produkteigenschaften beim Spritzgießen. - 1985. - 252 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-1034-3

vergriffen

17: Lemke, Hans-Jürgen: Qualitätsabhängige Regelung und Überwachung des Spritzgießprozesses mittels Rechneinsatz. - 1985. - 190 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-1063-7

vergriffen

18: Fischer, Klaus-Dieter: Stahl-Thermoplast-Leichtbauträger in wirtschaftlicher recycling-freundlicher Verbundkonstruktion mit Belastungs- und Anwendungsanalyse. - 1986. - 173 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-1111-0

vergriffen

19: Bonau, Hugo: Recycling von Alt-Thermoplasten mit Aufwertung für gezielte Anwendungen am Beispiel von Polypropylen. - 1988. - 126 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-1112-9

vergriffen

20: Fischer, Hans-Joachim: Versteifungswirkung gewölbter Flächen am Beispiel von Halbkugelschalen aus faserverstärkten Kunststoffen. - 1989. - 186 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-1238-9

vergriffen

21: Münnich, Janos: Prozessorientierte Untersuchungen zum Walzpreßrecken von teilkristallinen Thermoplasten. - 1989. - 142 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-1285-0

vergriffen

- 22: Kipfelsberger, Christian: Fertigung und Schrumpfverhalten spritzgießpressgerechter Flachstäbe und Folgerungen für Schrumpfteile.** - 1989. - 174 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1286-9 vergriffen
- 23: Jahnke, Joachim: Federelemente aus eigenverstärkten Thermoplasten, ihre Optimierung und Herstellung.** - 1989. - 196 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1287-7 vergriffen
- 24: Frey, Gerhard: Eigenverstärken des Gesamtvolumens von komplexen Bauteilen aus teilkristallinen Thermoplasten durch Umformen.** - 1990. - 180 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1288-5 vergriffen
- 25: Leyrer, Karl-Hans: Verfahrensentwicklung für dickwandige, eigenverstärkte Präzisionsformteile (Thermoplastische Zahnräder).** - 1990. - 170 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1355-5 vergriffen
- 26: Tiemann, Uwe: Plastographie von teilkristallinen Thermoplasten am Beispiel von Polypropylen-Recyclaten.** - 1990. - 124 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1356-3 vergriffen
- 27: Mokrani, Gerhard: Kontinuierliches Walzpressrecken eigenverstärkter Thermoplastbleche.** - 1991. - 166 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1426-8 vergriffen
- 28: Elsner, Helmut: Grundlegende Untersuchungen an Kunststoff-Metall-Klebungen als Basis einer Entwicklungsmethodik.** - 1991. - 133 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1436-5 vergriffen
- 29: Chemnitius, Reiner: Das wissenschaftliche CAD-System ICX zur Entwicklung von Kunststoff-Klebeverbindungen.** - 1991. - 183 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1437-3 vergriffen
- 30: Voßhenrich, Bruno: Verarbeitung flüssigkristalliner Thermoplaste zu hochfesten technischen Teilen.** - 1991. - 162 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1454-3 vergriffen
- 31: Piotter, Volker: Flüssigkristalline Thermoplaste und Blends verarbeitet zu optimal eigenverstärkten Teilen.** - 1994. - 158 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1552-3 vergriffen
- 32: Heschke, Peer: Demontage von Klebverbindungen für eine praktikablere Instandhaltung und ein optimiertes Recycling.** - 1995. - 160 S., zahlr. graph. Darst., 29 Fotos, z.T. farbig. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1663-5
ISBN-13: 978-3-7983-1663-8 EUR 2,60
- 33: Karras, Wolf: Differenzierte Aufbereitung zum wirtschaftlichen Recycling von Polyolefinen.** - 1996. - 204 S., zahlr. graph. Darst. u. Fotos. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1671-6
ISBN-13: 978-3-7983-1671-3 EUR 2,60
- 34: Kämmler, Georg: Fixierzeitmodulierte Präziseinstellung von Kunststoffgleitlagern.** - 1996. - 172 S., zahlr. graph. Darst. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1679-1
ISBN-13: 978-3-7983-1679-9 EUR 2,60
- 35: Xing, Zhijie: Verarbeitung, Struktur und Eigenschaften von hochgefüllten teilkristallinen Thermoplasten.** - 1996. - 152 S., zahlr. Photos, z.T. farbig. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1675-9
ISBN-13: 978-3-7983-1675-1 EUR 2,60
- 36: Quast, Oliver von: Universelle Methode zur Dehalogenierung von Thermoplasten.** - 1996. - 197 S., zahlr. graph. Darst. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1689-9
ISBN-13: 978-3-7983-1689-8 EUR 2,60
- 37: Weinlein, Roger: Vergleichende Umweltanalyse von Thermoplast-Bauteilen aus Recyclat und Neuware.** - 1996. - 224 S., 20 Photos, zahlr. graph. Darst. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1697-X
ISBN-13: 978-3-7983-1697-3 EUR 2,60
- 38: Martin, Jan: Kunststoff und Holz als Werkstoffe für den Baubereich - ein technischer Vergleich.** - 1996. - 140 S., zahlr. graph. Darst. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1704-6
ISBN-13: 978-3-7983-1704-8 EUR 2,60
- 39: Wagenblast, Joachim: Verfahrens- und maschinentechnische Verbesserungen bei der Verarbeitung von Thermoplasten mit Schneckenmaschinen.** - 1997. - 188 S., 3 Photos, zahlr. graph. Darst. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1718-6
ISBN-13: 978-3-7983-1718-5 EUR 2,60
- 40: Zoll, Günther B.: Entwicklung von Kunststoffprodukten mit systemtechnischen Methoden.** - 1997. - 170 S., zahlr. graph. Darst. u. Tab. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1729-1
ISBN-13: 978-3-7983-1729-1 EUR 2,60
- 41: Siebert, Martin: Entfärben von Thermoplasten beim Recycling über Lösen.** - 1997. - 140 S., zahlr. graph. Darst., 13 Photos. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1723-2
ISBN-13: 978-3-7983-1723-9 EUR 2,60
- 42: Giese, Dagmar: Recycling über Lösen von Elastomeren und faserverstärkten Thermoplasten. Konzeption einer Technikumsversuchsanlage.** - 1998. - 160 S., 33 S. Anh., zahlr. graph. Darst. u. Photos. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1770-4
ISBN-13: 978-3-7983-1770-3 EUR 2,60
- 43: Bongers, Alexander: Polymere Implantate durch spezielle Oberflächenfibrillierung.** - 1997. - 132 S., graph. Darst., 39 Photos. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1756-9
ISBN-13: 978-3-7983-1756-7 EUR 2,60

44: Sambale, Harald: Recycling von Thermoplasten durch Direktverarbeitung von Lösungen. - 1999. - 120 S., Abb. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1797-6
ISBN-13: 978-3-7983-1797-0 EUR 2,60

45: Tief, Kerstin: Variable Kalkulationsmethodik zur Analyse von Kunststoffrecyclingverfahren anhand von wirtschaftlichen und umweltrelevanten Kriterien. - 1998. - 206 S., zahlr. graph. Darst. u. Tab. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1777-1
ISBN-13: 978-3-7983-1777-2 EUR 2,60

46: Bosewitz, Stefan: Kapselungstechnik zur Optimierung der Aufstellung von Anlagen am Beispiel Recycling über Lösen. - 1999. - 192 S., Farbfotos. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1807-7
ISBN-13: 978-3-7983-1807-6 EUR 2,60

47: Shaik-El-Eid, Sliman: Biokompatibilität und Zellzahlbestimmung von Fibroblasten auf integralen und normalen Polymerimplantaten. - 1998. - 132 S., graph. Darst. u. Tab. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1788-7
ISBN-13: 978-3-7983-1788-8 EUR 2,60

48: Klein, Frank: Verfahrensentwicklung, Werkstoffeigenschaften und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für das Kunststoffrecycling über Lösen von Mischthermoplasten. - 1999. - 152 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1811-5
ISBN-13: 978-3-7983-1811-3 EUR 2,60

49: Kaya, Yasar: Kunststoffanwendungen bei der Entwicklung extrakorporaler Medikalprodukte und Implantate. - 1999. - 152 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1795-X
ISBN-13: 978-3-7983-1795-6 EUR 2,60

50: Karras, Wolf; Bosewitz, Stefan; Weinlein, Roger; Tief, Kerstin; Seifert, Daniel; Glandorf, T.: Vergleichende Normierende Betrachtung bei der Verwertung von Abfällen aus Kunststoffverpackungsverpackungen. - 1999. - 200 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1817-4
ISBN-13: 978-3-7983-1817-5 EUR 2,60

51: Müller, Thomas: Polymere Implantate mit Formgedächtnis am Beispiel von Stents. - 2000. - V, 128 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1843-3
ISBN-13: 978-3-7983-1843-4 EUR 2,60

52: Bedekar, Aravind: Verbund von polymeren Zahnwurzelimplantaten mit Knochen. - 2001. - 184 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1844-1
ISBN-13: 978-3-7983-1844-1 EUR 2,60

53: Seifert, Daniel: Quantitative Analyse von Polyolefinblends zur Prozeßregelung einer Recyclingsanlage. - 2002. - 125 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1898-0
ISBN-13: 978-3-7983-1898-4 EUR 2,60

54: Käufer, Helmut: Highlights unbekannt? Kunststoffe. - Trilogie der Kunststofftechnik [1]. - 2001. - 120 S. - A4. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1874-3
ISBN-13: 978-3-7983-1874-8 EUR 2,60

55: Ziesche, Bernhard Dieter: Dimensionierung von großen Rechteckbehältern aus Thermoplasten. - 2003. - 168 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1899-9
ISBN-13: 978-3-7983-1899-1 EUR 7,90

Schriftenreihe Kunststoff-Forschung

Hrsg.: Univ.-Prof. Dr. Manfred Wagner,
Fachgebiet: Werkstoffwissenschaften und -technologien
Fakultät: Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin
ISSN 0174-4003
1. 1980. ff.

56: John, Ingo: Beurteilung von vernetztem UHMWPE hinsichtlich seiner Eignung als Implantatwerkstoff für Hüftgelenksschalen. - 2003. - 124 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1934-0
ISBN-13: 978-3-7983-1934-9 EUR 7,90

57: Käufer, Helmut: Highlights - unbekannt? Kunststoff-Entstehung. Trilogie der Kunststofftechnik [2]. - 2004. - 154 S., zahlr. farb. Abb. - A4. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1929-4
ISBN-13: 978-3-7983-1929-5 EUR 8,90

58: Zygalsky, Frank: Herstellung und Charakterisierung von oxidischen hochtemperatursupraleitenden dünnen Filmen aus Polymer-Metall-Precursoren. - 2004. - 111 S., zahlr. Tab. u. Abb. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1946-4
ISBN-13: 978-3-7983-1946-2 EUR 7,90

59: Yu, Erkang: Herstellung und Charakterisierung von Blends aus technischen und hochtemperaturbeständigen Thermoplasten. - 2004. - 104 S. - A5. - Br.
ISBN-10: 3-7983-1947-2
ISBN-13: 978-3-7983-1947-9 EUR 7,90

60: Wache, Hans-Martin: Optimierung des Memory-Verhaltens von Kunststoffen am Beispiel eines polymeren Stents. - 2004. - IV, 116 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-1954-5

ISBN-13: 978-3-7983-1954-7

EUR 7,90

61: Prockat, Jan: Developing Large Structural Parts for Railway Application using a Fibre Reinforced Polymer Design. - 2005. - XII, 139 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-1955-3

ISBN-13: 978-3-7983-1955-4

EUR 19,90

62: Tartakowska, Diana Joanna: Degradationskinetik von medizinisch relevanten bioabbaubaren Copolymeren unter statischen und dynamischen Bedingungen. - 2005. - 123 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-1967-7

ISBN-13: 978-3-7983-1967-7

EUR 18,90

63: Hentrich, Axel: Herstellung von polymeren Stents als Drug Delivery Systeme durch Tauchen aus der Polymerlösung. - 2005. - III, 139 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-1975-8

ISBN-13: 978-3-7983-1975-2

EUR 19,90

64: Kabaha, Eiad: Kleinprüfstäbe zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften thermoplastischer Polymere. - 2005. - 151 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-1980-4

ISBN-13: 978-3-7983-1980-6

EUR 18,90

65: Käufer, Helmut: Highlights - unbekannt? Kunststoff-Zukunft. Trilogie der Kunststofftechnik [3]. - 2006. - 158 S., zahlr. farb. Abb. - A4. - Br.

ISBN-10: 3-7983-2018-7

ISBN-13: 978-3-7983-2018-5

EUR 18,90

66: Kheirandish, Saeid: Constitutive Equations for Linear and Long-Chain-Branched Polymer Melts. - 2005. - IV, 186 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-1997-9

ISBN-13: 978-3-7983-1997-4

EUR 17,90

67: Hetschel, Martin: Abformung von Nanostrukturen im Spritzgießverfahren zur Erzeugung von Antireflexoberflächen. - 2005. - 132 S. - A5. - Br.

ISBN-10: 3-7983-2003-9

ISBN-13: 978-3-7983-2003-1

EUR 16,90

68: Rolón Garrido, Victor Hugo: Molecular Structure and Constitutive Modelling of Polymer Melts. - 2007. - VII, 147 S. - A5. - Br.

ISBN: 978-3-7983-2064-2

EUR 17,90

69: Müller, Marco: Thermoplastische Elastomere als neuartige Additive für die Kunststoffverarbeitung. - 2009. - 161 S., zahlr. Abb. - A5. - Br.

ISBN: 978-3-7983-2172-4

EUR 19,90

70: Navarro Gonzáles, Manuel: Rheology and engineering parameters of bitumen modified with polyolefins, elastomers and reactive polymers. - 2010. - VIII, 187 S., zahlr. Abb. u. Tab. - A5. - Br.

ISBN: 978-3-7983-2229-1

EUR 21,90

71: Kübler, Michael: Verfahrensentwicklung zur Herstellung gebrauchsbständer kleinststrukturierter Kunststoffbauteile. - 2010. - XVIII, 136 S., zahlr. Abb. - A5. - Br.

ISBN: 978-3-7983-2270-7

EUR 12,90

72: Schubert, Mario: Biopolymere als definierte Permeationsschicht für aktive Lebensmittelverpackungen. - 2010. - 180 S., zahlr. Tab. u. Abb. - A5. - Br.

ISBN: 978-3-7983-2271-4

EUR 20,90

73: Akier, Amer H.: Untersuchungen zum Materialverhalten von Rapsstroh-Polypropylen Compounds. - 2011. - XII, 93 S., zahlr. Tab. u. Abb. - A5. - Br.

ISBN: 978-3-7983-2309-4 (online)

ISBN: 978-3-7983-2308-7 (print)

EUR 11,90

74: Greger, Marcus: Entwicklung einer verstellbaren Dispergierringtechnik für Planetwalzenextruder. - 2012. - 136 S., zahlr. Abb. - A5. - Br.

ISBN: 978-3-7983-2386-5

EUR 23,90

75: Kismet, Yilmaz: Entwicklung eines Verfahrens für die Verwertung von Pulverlackrecyclaten. - 2012. - 164 S., zahlr. Abb. - A5. - Br.

ISBN: 978-3-7983-2480-0 (online)

ISBN: 978-3-7983-2479-4 (print)

EUR 12,90

76: Himmel, Tobias: Über die Wirkung thermoplastischer Elastomere als Additive zur Unterdrückung des sharkskin-Effekts. - 2013. - VIII, 119 S., zahlr. Abb. - A5. - Br.

ISBN: 978-3-7983-2514-2 (print)

ISBN: 978-3-7983-2515-9 (online)

EUR 12,00

77: Kurz, Alexander: Rheologische Untersuchungen zum Einfluss des TBPMN-Netzwerkes auf die scherinduzierte Kristallisation von Polypropylen. - 2013. - VIII, 149 S., zahlr. Abb. - A5. - Br.

ISBN: 978-3-7983-2642-2 (print)

ISBN: 978-3-7983-2643-9 (online)

EUR 12,90

Universitätsverlag der TU Berlin
ISBN 978-3-7983-2689-7 (print)
ISBN 978-3-7983-2690-3 (online)